

УДК 535.34 + 547.569 + 541.49

Новые достижения в химии пространственно экранированных орто-замещенных N-арилхинониминов

Л. П. Олехнович, Е. П. Ивахненко, С. Н. Любченко, В. И. Симаков,
Г. С. Бородкин, А. В. Лесин, И. Н. Щербаков, С. В. Курбатов

ЛЕВ ПЕТРОВИЧ ОЛЕХНОВИЧ — доктор химических наук, член-корреспондент РАЕН, профессор, заведующий кафедрой химии природных и высокомолекулярных соединений (ХПС) химического факультета Ростовского государственного университета (РГУ), заведующий лабораторией молекулярной динамики РГУ. Область научных интересов: тонкий органический синтез, внутренняя динамика молекул, кинетика и механизмы реакций.

ЕВГЕНИЙ ПЕТРОВИЧ ИВАХНЕНКО — доктор химических наук, заведующий лабораторией НИИФХОХ РГУ. Область научных интересов: синтез, исследование строения и динамики парамагнитных систем.

СЕРГЕЙ НИКОЛАЕВИЧ ЛЮБЧЕНКО — кандидат химических наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии химического факультета РГУ. Область научных интересов: координационная химия, производные стерически-экранированных аминифенолов и хинонов.

ВЛАДИМИР ИВАНОВИЧ СИМАКОВ — кандидат химических наук, инженер кафедры ХПС химического факультета РГУ. Область научных интересов: органический синтез, кинетика реакций.

ГЕННАДИЙ СЕРГЕЕВИЧ БОРОДКИН — кандидат химических наук, заведующий лабораторией НИИ ФХОХ РГУ. Область научных интересов: спектроскопия ЯМР органических соединений и металлокомплексов, стереодинамика, конкурентная координация.

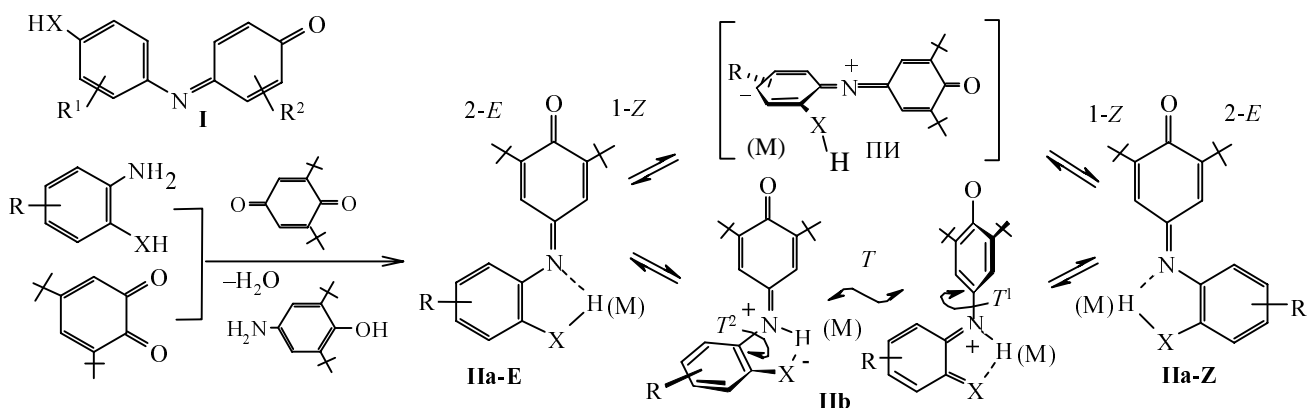
АЛЕКСАНДР ВИКТОРОВИЧ ЛЕСИН — кандидат химических наук, доцент кафедры ХПС химического факультета РГУ. Область научных интересов: органический синтез, кристаллохимия.

СЕРГЕЙ ВАСИЛЬЕВИЧ КУРБАТОВ — кандидат химических наук, доцент кафедры ХПС химического факультета РГУ. Область научных интересов: органический синтез, механизмы реакций замещения.

344090 Ростов-на-Дону, ул. Зорге, д. 7, РГУ, химический факультет, тел. (8632) 22-39-69,
E-mail olev@chimfak.rsu.ru

В то время как *para*-замещенные N-арилхинонимины **I** известны уже более столетия [1] (схема 1) и в качестве индофенольных (X = O), индоанилиновых (X = NH) красителей применялись в цветной фотографии с 30-х гг. XX в. [2], их *ortho*-аналоги **II** — *o*-индофенолы/*o*-индо(анилины) ОИФ(А) — впервые получены лишь недавно [3, 4].

За десятилетие 1987—1996 гг. развита химия ОИФ(А), в том числе и как лигандов, хелатирующих металлы, что суммировано в обзоре [5]. Классические *p*-хинонимины типа **I** [1, 2] неустойчивы в гидролитических и окислительно-восстановительных условиях, поэтому в 70-е гг. в цветной фотографии от них отказались. Однако введение объемных *tert*-бутильных



X = O, [NH], N-Toz; R[R^{1,2}] = 3,5-ди-*tert*-Bu, [2,3(5,6)-бензо], CH₃, OCH₃, Cl, Br, NO₂ и др.;
M - мигрант (H) или металл = HgPh, Tl^I, Zn^{II}, Cd^{II}, Hg^{II}, Pb^{II}, Pd^{II},...

Схема 1

групп, блокирует их реакционную способность, например, индофенола Коппингера (I — R^{1,2} = 3,5,3',5'-тетра-*трет*-бутилы). Подбирая аминофенольные (-анилиновые) и хиноновые реагенты с *трет*-Бу-заместителями, можно получить (см. схему 1) широкое разнообразие стабильных *о*-индофенолов/анилинов ОИФ(А) II [6—8].

Оказалось, что ОИФ(А) II являются неклассическими бензоидно-хиноидными таутомерными системами [5], так как при X ⇌ N-переносах протона или иного мигранта M происходит 1,4- или 1,8-переальтернативация системы π-сопряжения, из-за чего в равновесиях IIa ⇌ IIb компонент IIb становится бирадикалом или цвиттер-ионом. Последние регистрируются по батохромным сдвигам λ_{max} (УФ) от 400—470 нм, характерного для фиксированных O(N)-алкилированием изомеров IIa, до 700—740 нм — для экзотических таутомеров IIb [6]. В результате X—N-перемещений мигрантов «смешиваются» планарно-инверсионный (ПИ) и бивариантный торсионный (T¹, T²) механизмы вырожденной конфигурационной Z,E-изомерии ОИФ(А), регистрируемой методом динамического ЯМР¹H, что приводит к широким вариациям ее кинетики [3, 8].

Дальнейшее развитие химии ОИФ(А) идет в следующих направлениях:

1 — модификация строения ОИФ(А), включая их отдаленные структурные аналоги;

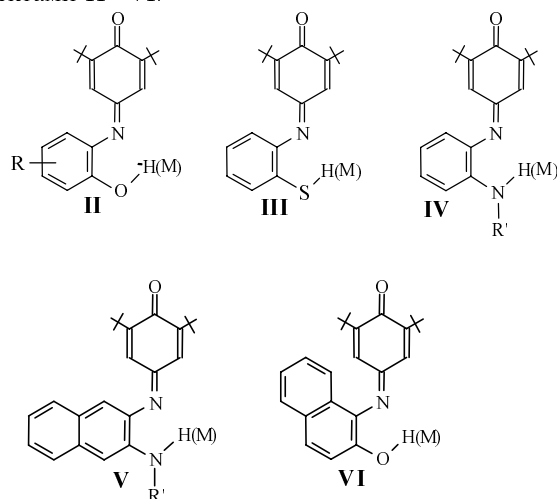
2 — выявление условий смещения равновесий IIa ⇌ IIb и стабилизации экзотических таутомеров IIb для их выделения и изучения;

3 — синтез, исследование строения и свойств металлокомплексных соединений с новыми ОИФ(А)-лигандами;

4 — оценка роли Z,E-изомерии в конфигурационной R ⇌ L-инверсии спироновых и тетраэдрических узлов соответственно ареновых и металлохелатных производных ОИФ(А)-лигандов;

5 — моделирование их строения и превращений расчетными методами квантовой химии.

Исследования в направлениях 1 и 2 проводились объектами II—VI.



R = CH₃, OCH₃, Cl, Br, NO₂; R' = SO₂Ph, SO₂CH₂Ph

Таблица 1

Параметры кинетики Z,E-конверсии и положения λ_{max} для лигандов II, IV—VI и их M-производных

N _{ин}	R	H, M	λ _{max} (ε · 10 ⁻³), нм	k ₂₉₈ , с ⁻¹	ΔG [‡] , ккал/моль	H [‡] , ккал/моль	S [‡] , кал/(моль · К)	Растворитель	
II 1	H	CH ₃	471 (3,00)	3,80 · 10 ⁻⁴	22,10	23,71 ± 0,18	5,30 ± 0,50	Толуол*	
			475 (8,09)	2,15 · 10 ⁻⁶	25,14	32,16 ± 0,33	24,92 ± 0,75	Толуол	
			493 (3,84)	2,11 · 10 ⁻⁴	22,43	25,16 ± 0,32	9,18 ± 0,82	DMCO*	
3	HgPh	562 (8,27)	3,59 · 10 ⁻⁸	27,56	36,92 ± 0,42	31,41 ± 1,08	Толуол		
		579 (7,61)	6,04 · 10 ⁻⁶	24,53	30,49 ± 0,55	20,00 ± 1,26	DMCO		
IV 4	H	CH ₃	436 (2,97)	5,65 · 10 ⁻⁴	21,85	27,04 ± 0,26	17,40 ± 0,73	Толуол	
			461 (5,58)	1,04 · 10 ⁻⁵	24,21	30,47 ± 0,14	21,01 ± 0,31	Толуол	
			457 (2,19)	1,14 · 10 ⁻²	20,07	20,07 ± 0,16	0 ± 0,44	DMCO	
		6	HgPh	523 (14,76)	9,01 · 10 ⁻³	20,21	11,66 ± 0,55	-28,29 ± 1,40	Толуол
				500 (20,0)	2,10 · 10 ⁻⁵	23,79	24,44 ± 0,78	2,18 ± 1,82	DMCO
		7	Zn ^{II}	486 (11,34)	1,55 · 10 ⁻¹⁰	30,81	42,82 ± 0,09	40,31 ± 0,20	Толуол
				611 (14,51)	0,98 · 10 ⁻²	20,18	15,24 ± 0,12	-16,60 ± 0,27	DMCO
8	Pb ^{II}	500 (15,63)	5,73 · 10 ⁻⁵	23,22	23,22 ± 0,14	0,11 ± 0,34	Толуол		
		621 (17,49)	3,72 · 10 ⁻⁷	28,57	36,84 ± 0,26	28,68 ± 0,69	C ₆ d ₅ NO ₂		
V 9	4,5-Бензо	CH ₃	460 (5,04)	2,70 · 10 ⁻³	21,19	23,99 ± 0,44	9,42 ± 1,18	Толуол	
			471 (4,23)	1,37 · 10 ⁻³	21,32	35,23 ± 0,11	13,12 ± 0,29	DMCO	
			479 (16,01)	6,04 · 10 ⁻⁸	27,25	31,17 ± 0,35	13,13 ± 0,81	Толуол	
VI 12	5,6-Бензо	CH ₃	480 (9,88)	1,33 · 10 ⁻⁶	25,52	28,88 ± 0,28	11,06 ± 0,77	DMCO	
			520 (2,99)	1,46 · 10 ⁻³	21,29	23,14 ± 0,18	6,19 ± 0,46	Толуол	
			568 (4,43)	4,21 · 10 ⁻³	20,66	23,08 ± 0,18	8,12 ± 0,48	Толуол	
		14	HgPh	548 (3,79)	2,37 · 10 ⁻²	19,64	18,37 ± 0,07	-4,25 ± 0,18	DMCO
				641 (5,10)	4,11 · 10 ⁻²	19,61	16,60 ± 0,35	-10,14 ± 0,88	Толуол
15	Hg ^{II}	714 (5,48)	0,90 · 10 ⁻²	20,21	11,66 ± 0,55	-28,69 ± 1,40	DMCO		
		569 (7,84)	1,34 · 10 ⁻¹	18,63	13,95 ± 0,33	-8,75 ± 0,93	Толуол		
		563 (5,69), 746 (3,99)	6,66 · 10 ⁰	16,32	11,87 ± 0,17	-14,99 ± 0,82	DMCO		

* В кинетических измерениях методом ДЯМР ¹H использовались дейтерированные растворители

Кинетические и активационные параметры вырожденной *Z,E*-конверсии (ДЯМР¹H), а также λ_{\max} электронных спектров исходных, O(N)-метильных, фенилрутутных производных и металлохелатов хинониминов **II**, **IV–VI** суммированы в табл. 1, откуда легко сделать вывод о закономерностях и особенностях кинетики $Z \rightleftharpoons E$ -изомерии.

Для бензоидных структур **II**, **IV–VI**, закрепленных O- либо N-метилированием, характерно единообразие численных значений всех параметров (k_{298} , ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger) *Z,E*-процесса, протекающего по механизму планарной инверсии [5] (см. схему 1), тогда как для исходных хинониминов **II**, **IV**, **V** регистрируется резкое уменьшение констант скоростей и увеличение энthalпийной и энтропийной составляющих энергии активации в неполярных растворителях. Это обусловлено совмещением с планарной *Z,E*-конверсией еще двух процессов [9] — разрыва внутримолекулярной водородной связи (ВВС) O(N)—H...N и торсионного поворота на 180° фенольного (анилинового) фрагмента молекул (см. схему 1). В сильнополярном ДМСО, разрывающем ВВС, кинетические параметры молекул **II**, **IV**, **V** (M = H) имеют значения, характерные для O(N)-метилпроизводных (см. табл. 1).

При переходе к фенилрутутным производным и металлохелатам ОИФ(А) наблюдаются более значительные bathochromные сдвиги λ_{\max} и вариации параметров кинетики *Z,E*-изомерии лигандов, которые, однако, не следуют простой зависимости, выявленной для исходных хинониминов, что обусловлено вариабельностью их строения (структурная изомерия) и подвижностью (мезомерия) электронного распределения. Так, при металлохелатировании эффективнее, чем при образовании ВВС, может блокироваться участие неподеленной электронной пары (*np*) иминного азота в механизме планарной инверсии ОИФ(А)-лигандов (схема 1), что приводит, например в случае Zn^{II}-хелата **IV** (см. табл. 1, № 7) к большому увеличению барьера активации *Z,E*-изомерии в неполярном толуоле. Резкое (> 10 ккал/моль) уменьшение этого барьера в полярном ДМСО свидетельствует, очевидно, об N→N'-перекоординации металла (см. сдвиг λ_{\max}) и реализации бивариантного механизма торсионного кручения (*T*^{1,2}, схема 1). Однако для Pb^{II}-хелата этого же лиганда (табл. 1, № 8) при одностипном сдвиге λ_{\max} в ДМСО возрастает и барьер, и энтропия активации,

что связывается с необходимостью разрыва координационной связи при *T*¹-варианте *Z,E*-конверсии.

Кроме этого, для тетраэдрических координационных узлов бисхелатов лиганда **IV** с Zn^{II} и Pb^{II} характерен диагональный твист [10] и, если он способен протекать через *cis*-планарную промежуточную форму (схема 2), неизбежно снижение активационных барьеров торсионного кручения *trans*-бутилированных хинониминных фрагментов из-за стерических препятствий. По этой же причине бензаннелирование в положении 5,6 ОИФ **II** в решающей мере определяет прогрессивное уменьшение барьеров активации *Z,E*-динамики в ряду ОСН₃, Н, PhHg- и Hg^{II}-производных нафтоиндофенола **VI** (см. табл. 1). Здесь ВВС, O→N-миграция и хелатирование приводят к торсионному развороту хинониминного фрагмента уже в основных состояниях. Напротив, бензоидно-хиноидные переходы для 4,5-бензаннелированного ОИА **V** вообще не возможны из-за энергетической невыгодности потери ароматичности нафталиновым фрагментом [4] (схема 2), поэтому вариации кинетики и активации *Z,E*-конверсии такого лиганда не сопровождаются сколь-нибудь значительными смещениями λ_{\max} (табл. 1).

В свете изложенного несомненно интересно оценить участие структурной изомерии **IIa** \rightleftharpoons **IIb** в стереоперестройках типа R \rightleftharpoons L-инверсии конфигурации и *Z,E*-изомерии лигандов для спирановых и металлохелатных производных ОИА (схема 3). Установлено [11], что на фоне медленной [$\Delta G^\ddagger_{Z,E} = 26,9$ (Zn^{II}); 24,7 (Cd^{II}); 21,1 ккал/моль (Hg^{II})] *Z,E*-изомерии ОИА-лигандов **IV** (коллапс синглетов от *trans*-Bu) наблюдается (коллапс АВ-квартета от СН₂-группы N-бензила) быстрая R,L-инверсия [$\Delta G^\ddagger_{R,L} = 17,3$ (Zn^{II}); 13,8 (Cd^{II}); 10,1 ккал/моль (Hg^{II})]. Она осуществляется путем диагонального твиста [10] без разрывов связей M—N через *trans*-планарную конфигурацию молекул (табл. 2, схема 3).

Напротив, R,L-инверсия биполярных спиранов **IV-Agen** может «стартовать» лишь вслед за разрывом одной из связей C_{спиро}—N [12, 13] и поэтому зависит от барьера активации и заселенности состояний кольчато-цепной изомерии, аналогичной таутомерии **IIa** \rightleftharpoons **IIb**. Если предпочтителен интермедиат **IVb** (схема 3), подобный изомерам **IIb** и **VIb** (схемы 1, 2), то возможно совмещение *Z,E/R,L*-пермутаций в

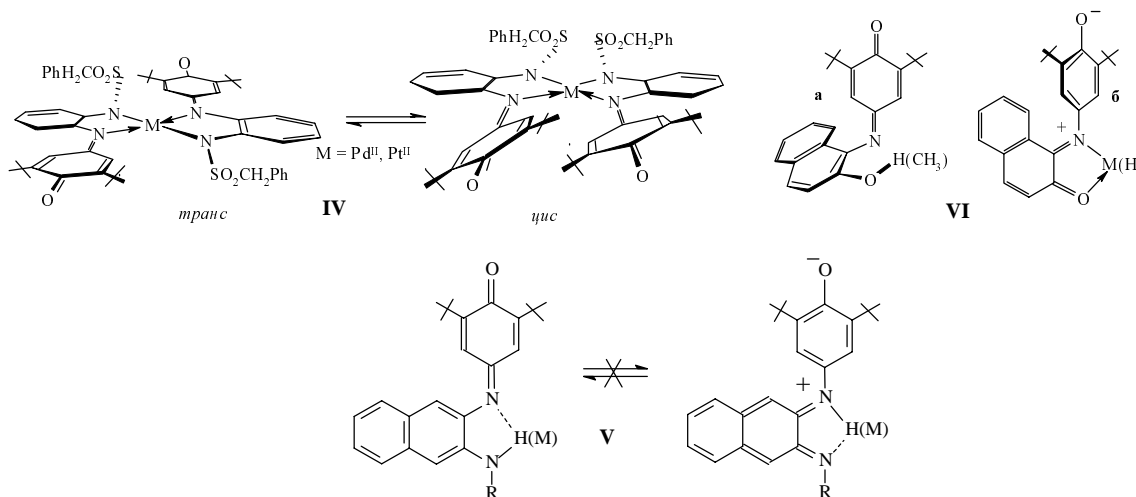


Схема 2

Кинетические и активационные параметры стереодинамики соединений I-OCH₃, (IV⁻)₂M, IV-Aren и IXb

№	M	Стереопроцесс; индикаторные группы	k_{298} , с ⁻¹	$\Delta G^{\ddagger}_{298}$, ккал/моль	ΔH^{\ddagger} , ккал/моль	ΔS^{\ddagger} , кал/(моль · К)	Растворитель
I-OCH ₃	CH ₃	Z,E, <i>mpet</i> -Bu	$0,81 \cdot 10^{-5}$	24,36	$27,38 \pm 0,18$	$10,13 \pm 0,44$	C ₆ H ₄ Cl _{2-o}
(IV ⁻) ₂ M	Zn ^{II}	R,L, CH ₂ — АВ-квартет	$7,33 \cdot 10^{-1}$	17,53	$16,84 \pm 0,25$	$-2,29 \pm 0,73$	C ₆ D ₅ Br
		Z,E, <i>mpet</i> -Bu	$1,05 \cdot 10^{-7}$	26,93	$36,67 \pm 0,31$	$28,55 \pm 0,87$	C ₆ D ₅ NO ₂
Cd ^{II}		R,L, CH ₂ — АВ-квартет	$1,66 \cdot 10^3$	13,04	$11,87 \pm 0,47$	$-3,93 \pm 1,16$	C ₆ D ₅ Br
		Z,E, <i>mpet</i> -Bu	$2,09 \cdot 10^{-6}$	24,74	$28,20 \pm 0,26$	$11,06 \pm 0,58$	C ₆ D ₅ NO ₂
Hg ^{II}		R,L, CH ₂ — АВ-квартет	$>2,3 \cdot 10^5$	$\approx 10,1$	—	—	C ₆ D ₅ Br
		Z,E, <i>mpet</i> -Bu	$5,81 \cdot 10^{-2}$	21,12	$23,42 \pm 0,34$	$7,71 \pm 0,77$	C ₆ D ₅ Br
IV-Aren	*ДНФокс	R,L, CH ₂ — АВ-квартет	$6,58 \cdot 10^0$	16,31	$17,64 \pm 0,42$	$4,46 \pm 0,88$	C ₆ D ₅ Br
		Z,E, <i>mpet</i> -Bu	$3,75 \cdot 10^{-4}$	22,09	$19,74 \pm 0,26$	$-7,83 \pm 0,55$	ДМСО-D ₆
	*ДНХин	R,L, CH ₂ — АВ-квартет	$1,94 \cdot 10^1$	15,67	$16,52 \pm 0,39$	$2,85 \pm 0,94$	C ₆ D ₅ Br
		Z,E, <i>mpet</i> -Bu	$7,20 \cdot 10^{-2}$	18,98	$16,73 \pm 0,22$	$-4,54 \pm 0,61$	ДМСО-D ₆
*ТНФ		Z,E, <i>mpet</i> -Bu	$2,12 \cdot 10^{-1}$	18,34	$15,64 \pm 0,27$	$-9,07 \pm 0,56$	ДМСО-D ₆
		Z,E, <i>mpet</i> -Bu	$2,12 \cdot 10^{-1}$	18,34	$15,64 \pm 0,27$	$-9,07 \pm 0,56$	ДМСО-D ₆
IXb	H	T ^{1↔2} , <i>mpet</i> -Bu, 4H-AA',BB'	$** 6,93 \cdot 10^{-7}$	25,81	$33,07 \pm 0,17$	$24,37 \pm 0,41$	C ₄ Cl ₆
		T ^{1↔2} , 4H-AA',BB'	$1,42 \cdot 10^{-5}$	24,03	$26,64 \pm 0,23$	$8,77 \pm 0,58$	C ₆ D ₅ Br
		T ^{1↔2} , 4H-AA',BB'	$4,25 \cdot 10^{-2}$	19,29	$12,06 \pm 0,58$	$-24,26 \pm 1,55$	(C ₄ H ₉) ₂ O
		T ^{1↔2} , 4H-AA',BB'	$3,77 \cdot 10^0$	16,64	$10,22 \pm 0,60$	$-21,53 \pm 1,75$	CH ₃ O(CH ₂) ₂ OCH ₃
		T ^{1↔2} , <i>mpet</i> -Bu, 4H-AA',BB'	$>4,86 \cdot 10^4$	$<11,04$	—	—	ДМСО-D ₆

Примечания: * ДНФокс — Динитробензофуросан, ДНХин — 2,4-Динитрохинолин, ТНФ — 2,4,6-Тринитрофенил (пикрил).
** Резкое возрастание скорости T^{1↔2} Z,E-процессов с увеличением полярности и основности растворителей обусловлено диссоциацией цвиттер-ионного состояния соединения IXb (схема 6) и образованием мезомерного аниона IX⁻

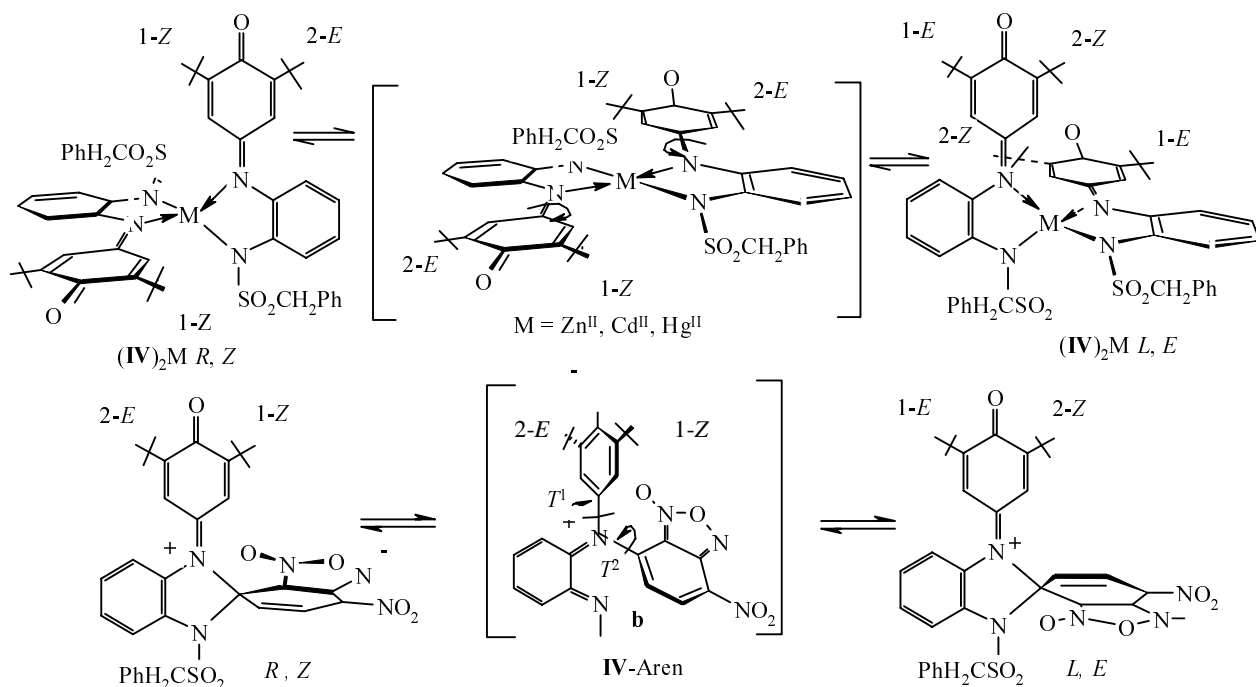
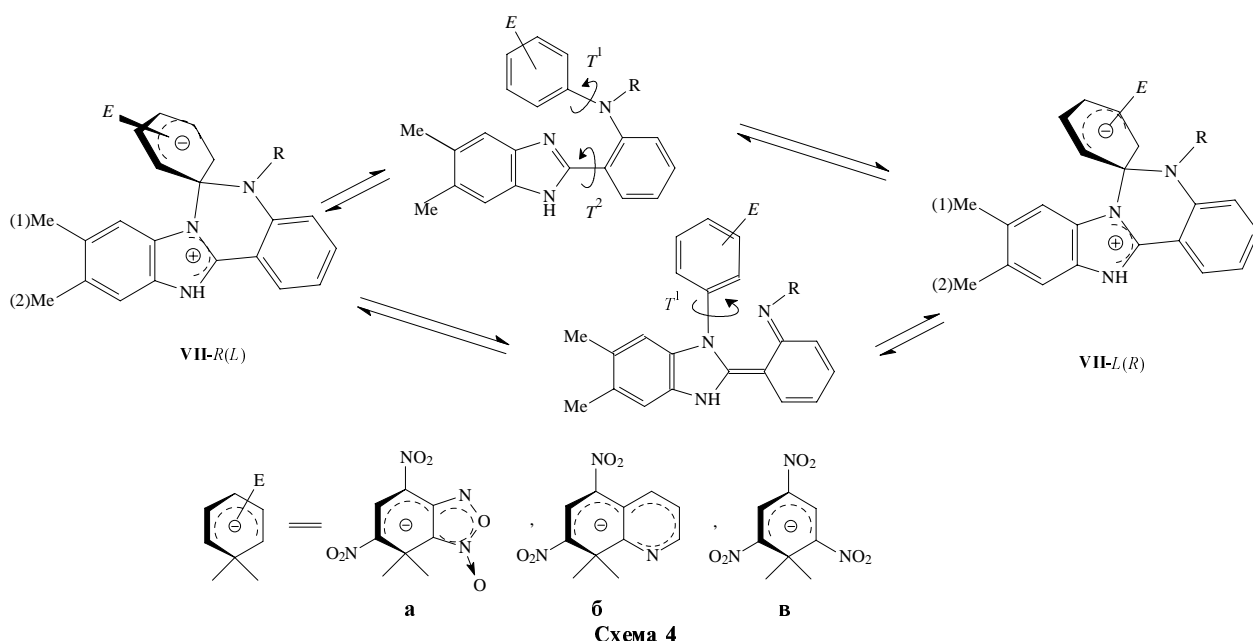


Схема 3

согласованных T^{1↔2}-поворотах. Различия активации Z,E/R,L-динамики спиранов IV-Aren оказались в 2—2,5 раза меньшими, чем у хелатов (IV)₂M (см. табл. 2), но соответствуют тому, что R,L-инверсии спироугле-

рода предшествует разрыв связи с хинониминным азотом.

Исследования R,L-стереоконверсии цвиттер-ионных спиранов продолжены в ряду ареновых производ-



Соединение	R	k_{298}, c^{-1}	$\Delta G^{\ddagger}_{298}, \text{ккал/моль}$	$\Delta H^{\ddagger}, \text{ккал/моль}$	$\Delta S^{\ddagger}, \text{э.е}$	Литература
VIIa	H	$1,1 \cdot 10^{-2}$	18,8	$28,1 \pm 0,3$	$31,0 \pm 0,8$	[1, 2]
	CH ₂ Ph	—	>30	—	—	[3, 4]
VIIб	CH ₂ Ph	$9,2 \cdot 10^{-1}$	17,5	$8,0 \pm 0,4$	$-32,0 \pm 1,1$	
VIIв	CH ₂ Ph	$4,8 \cdot 10^{-2}$	19,2	$13,7 \pm 0,2$	$-18,3 \pm 0,6$	[4]

ных 2-*o*-аминофенилбензимидазольной системы **VII** (схема 4) [14].

Здесь *R,L*-инверсия реализуется также в $T^{1,2}$ -поворотах фрагментов молекул **VII** вслед за разрывом одной из спиросвязей C—N и в спектрах ДЯМР ¹H она индицируется, помимо диастереотопной бензильной группы, коллапсом сигналов от метильных групп бензимидазольного фрагмента (схема 4), что дает возможность регистрировать кольчато-цепные перегруппировки ахиральных спиранов, например **VIIв**.

Из табл. схемы 4 видно, что кинетика *R,L*-пермутации чрезвычайно сильно зависит от наличия или отсутствия атома водорода при атоме азота аминофенольной части молекул. Отметим, что лиганды типа **VII** весьма перспективны также для изучения стереоконверсии их металлохелатов (см. схему 3), которая может протекать без разрыва и с разрывом координационных связей [10].

Гипотеза об участии «хиноидных» структурных изомеров **б** в механизмах *Z,E*-топомеризации ОИФ(А) **II**, **IV**, **VI**, их PhHg-производных (схемы 1, 2), а также *R,L*-инверсии металлохелатов и биполярных ареновых спиро-σ-комплексов (схемы 3, 4) основана хоть и на очевидных, но все же косвенных свидетельствах — батохромных смещениях

λ_{max} при варьировании полярности растворителей (табл. 1). Аналоги или модели экзотических изомеров **IIб** необходимы еще и для того, чтобы оценить активационные барьеры торсионных механизмов *Z,E*-конверсии неравноценных связей N=C, модифицированных электронной мезомерией ($T^{1,2}$ — схема 1).

Синтез стабильного аналога таутомеров **IIб** (схема 5) основан [11] на конкуренции *O*- и *N*-алкилирования *n*-индофенола Коппингера (I), экранированного четырьмя *tert*-бутильными группами. Так, после его обработки диметилсульфатом образуется смесь изомеров (**I-OCH₃**) и (**I-NCH₃**), в которой преобладает последний (1:3).

После разделения хроматографией желтый раствор изомера **I-OCH₃** ($\lambda_{\text{max}} = 420 \text{ нм}$) дает обычный спектр ПМР, из температурной зависимости которого опре-

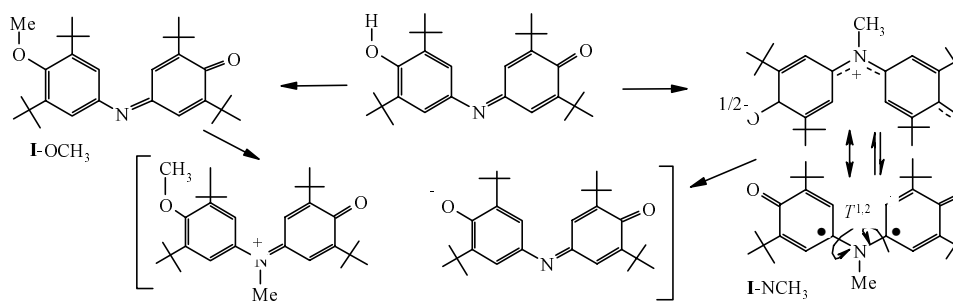


Схема 5

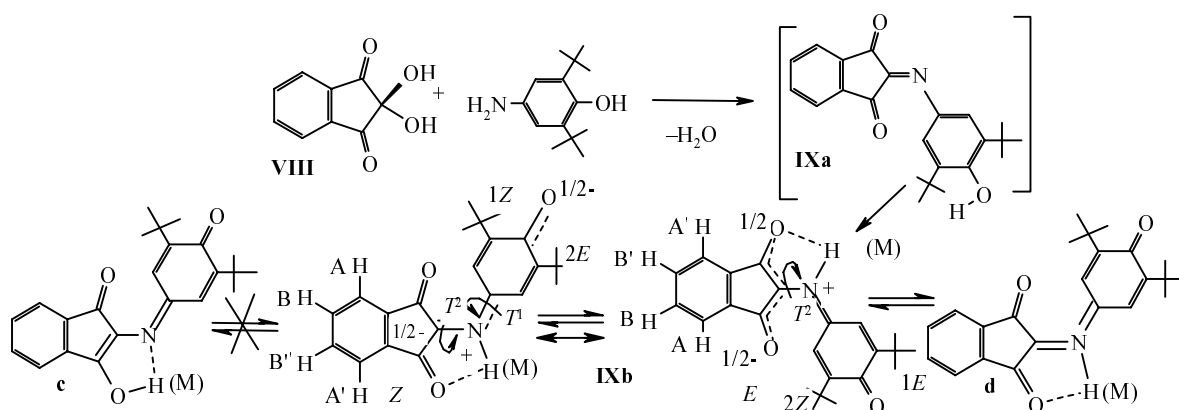


Схема 6

делен активационный барьер Z,E -конверсии — 24,3 ккал/моль. Сине-зеленый раствор изомера $I-NCH_3$ ($\lambda_{max} = 710$ нм) вообще не дает спектр ПМР, поскольку доминирует валентно-таутоммерная форма триплетного бирадикала (схема 5), и все сигналы предельно уширены его парамагнетизмом. Предпочтительность бирадикала подтверждается и неэмпирическими квантово-химическими расчетами (базис 6-31G*, Gaussian-98).

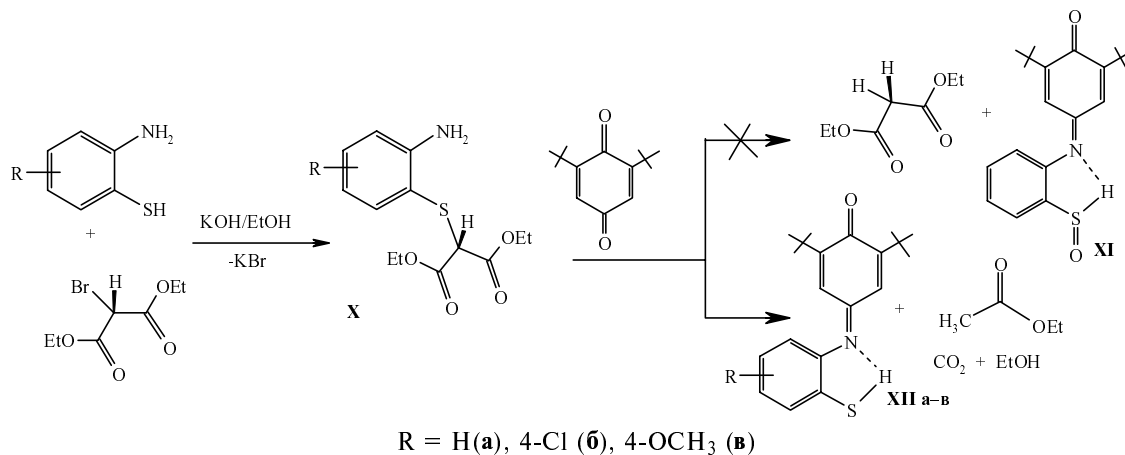
Строение и описанные выше свойства изомеров $I-OCH_3$ и $I-NCH_3$ резко отличаются, но их масс-спектры совершенно идентичны: при электронном ударе оба изомера диспропорционируют (схема 5) на одну и ту же ионную пару — O,N -диметильный катион ($M+15$) и анион ($M-15$) — путем *транс*-метилирования. Отметим интересную особенность соединения $I-NCH_3$: оно является карбоциклическим гомологом обычного нитрометана.

Синтезу стабильных таутомеров типа **IIb** способствует термодинамическая предпочтительность изомеров инданоновых соединений **VIII** с экзоциклическими двойными связями при пятичленном цикле [15] (схема 6). При конденсации *p*-аминофенола с нингидрином **VIII** в первоначальном имине **IXa** *трет*-бутилы «вытесняют» фенольный протон к азоту с образованием таумера **IXb** ($\lambda_{max} = 580$ нм), но последний не превращается (схема 6) в изомер **IXc** (рассчитанное $\lambda_{max} = 420$ нм). Синглетное (не бирадикальное) со-

стояние таумера **IXb** вполне стабильно, и в спектрах ДЯМР 1H по неравноценным связям $N-C$ можно регистрировать две Z,E -конверсии: одна из них индицируется коллапсом сигналов от *трет*-Bu-групп; другая — эволюцией четырехспинового $AA'BB'$ $\rightarrow A_2B_2$.

Оказалось, что оба процесса протекают с одинаковой скоростью, т.е. синхронно, или концертно, а их активационный барьер аномально высок в неполярных растворителях (25,8 ккал/моль, табл. 2) по сравнению с барьером $I-OCH_3$ -изомера индофенола Коппингера (24 ккал/моль, схема 4). Связь $N=C$ в этом соединении полноценно двойная, обе же связи $N-C$ в инданонхинонимине **IXb** не могут, казалось бы, стать таковыми из-за мезомерии. Поэтому активационный барьер его Z,E -изомерии должен быть меньше в сравнении с таковым для $I-OCH_3$, но зарегистрировано обратное, и напрашивается вывод о пентаковалентном азоте в *d*-состоянии таумера **IXb** (схема 6) либо о том, что при синхронизации вследствие электронной мезомерии суммируются энергии активации двух низкобарьерных T^{1+2} -поворотов.

В отличие от синтезов ОИФ(А) (см. схему 1), стандартная конденсация *o*-аминотиофенола с хинонами, являющимися окислителями, приводит к дисульфидам — $S-S$ -димерам *o*-меркаптоиндофенолов (ОИФ-SH), а при регенерации SH-функции восстановлению подвергается и хинониминная часть молекулы. Эта проблема решена [11, 16] путем использования малонового эфира в качестве защитной группы (схема 7).



R = H(a), 4-Cl (б), 4-OCH₃ (в)

Схема 7

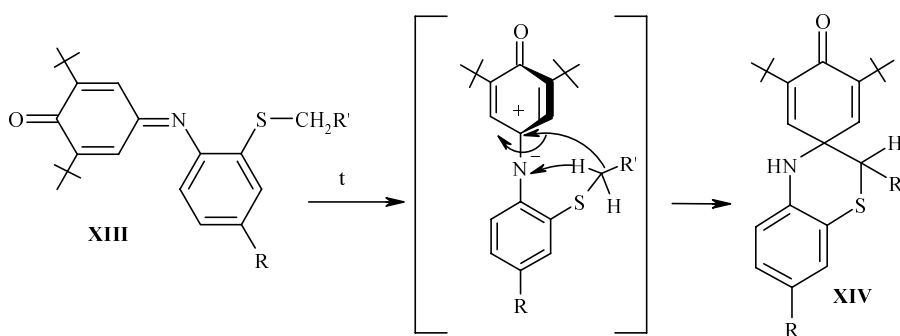
Таблица 3

Параметры кинетики и активации *Z,E*-топомеризации ОИФ-SH XIIa—в и ОИФ-SC₂H₅ (XII-SEt), определенные методом ДЯМР ¹H

№	$k_{298}, \text{с}^{-1}$	$\Delta G_{298}^{\ddagger},$ ккал/моль	$\Delta H^{\ddagger},$ ккал/моль	$\Delta S^{\ddagger},$ кал/(моль · К)
XIIa	$5,63 \cdot 10^{-3}$	21,28	$30,07 \pm 0,44$	$29,51 \pm 0,99$
XIIб	$6,42 \cdot 10^{-2}$	20,02	$22,72 \pm 0,37$	$8,9 \pm 0,86$
XIIв	$6,14 \cdot 10^{-2}$	20,52	$27,48 \pm 0,25$	$15,4 \pm 0,8$
XII-SEt	$4,47 \cdot 10^{-1}$	19,43	$19,50 \pm 0,25$	$0,22 \pm 0,54$

В масс-спектре продукта (R = H) нет сигнала молекулярного иона сульфоксида XI (M 343), но имеется интенсивный пик (M 327) соединения XIIa, и главным каналом его фрагментации является отрыв одной из *трет*-бутильных групп (M 270 и M 57). Малонатный способ защиты SH-функции не известен в традиционной химии меркаптанов [17], но оказался эффективным (выход до 60 %) при синтезе *о*-меркаптоиндофенолов XII. Термодинамику XII иллюстрирует табл. 3.

Вследствие окислительной нестабильности ОИФ-SH XII пока не удается синтезировать их комплексы, в особенности, с металлами переменной валентности.



a: R=H, R'=C₆H₅; б: R=Cl, R'=C₆H₅; в: R=OCH₃, R'=C₆H₅; г: R=H, R'=₄-NO₂C₆H₄;
д: R=Cl, R'=₄-NO₂C₆H₄; е: R=CH₃, R'=C₆H₄.

Схема 8

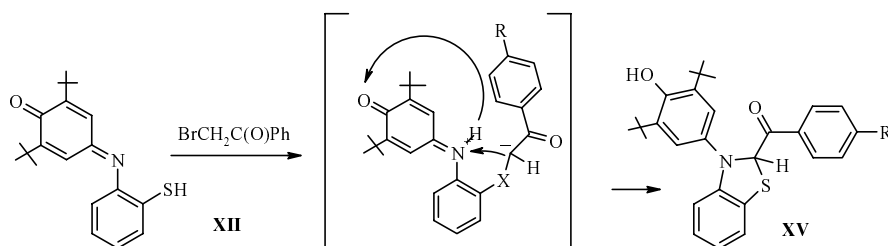


Схема 9

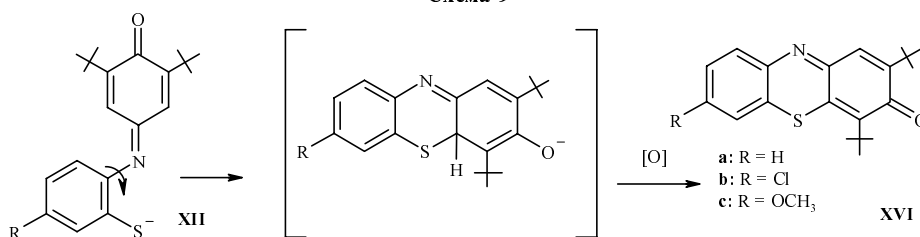


Схема 10

Обнаружены подобные известным для производных ОИФ(A) II [18–20] термические перегруппировки их *S*-метиленовых производных XIII в спиробензтиазины XIV (схема 8), механизм образования которых включает согласованные элементарные акты 1,5-С → N-сдвига протона и электронического формирования связи С—S в процессе вырожденной *Z,E*-топомеризации по механизму торсионного вращения [18, 21].

Путем термостатирования раствора соединения XIIa (C₆D₅NO₂) в ампуле ЯМР спектрометра оценены кинетические и активационные параметры превращения этого соединения в XIVa: $k_{298} = 2,3 \cdot 10^{-4} \text{с}^{-1}$, $\Delta G_{298}^{\ddagger} = 24,07 \text{ккал/моль}$. Алкилирование *орто*-индотиофенола XII фенацилбромидами сразу приводит к продуктам внутримолекулярной циклизации (схема 9), однако при этом образуются бензотиазолы XV [21], строение которых подтверждено данными ЯМР ¹H.

Наряду с этим обнаружено, что нагревание спиртовых растворов натриевых солей *орто*-индотиофенолов XII в течение 10–15 мин приводит к образованию 2,4-ди-*трет*-бутилфенатиазином-3 XVI с количественным выходом (схема 10). Таким образом, для производных SH-аналогов ОИФ характерна варибельность каналов внутримолекулярной циклизации.

Прямая регистрация методом ДЯМР таутомерии XIIa ↔ XIIб возможна, если молекула ОИФ(A) симметрична, как продукт конденсации (схема 11) *о*-аминофенола с *о*-хиноном в *о*-гидроксифенил-*о*-хинонимин ОИФ XVII, который нестабилен и легко циклизуется в феноксазинон XVIII [22]. Лиганд XVII стабилизируется в хелатных комплексах XVII_M/2,3, получаемых темплатным синтезом [23, 24].

Мы использовали эту спонтанную гетероциклизацию, выбрав исходным синтоном 4,6-ди-*трет*-бутилпирогаллол XIX [11, 25]. Оказалось, что его средний гидроксил легко замещается аминогруппой, а при конденсации дигидроксианилина XX с *о*-хиноном образуется (схема 12) симметричный 8-гидроксифеноксазинон XXI — аналог лиганда XVII.

Сигналы от *трет*-бутилов и водородов при карбоциклах в спектре ПМР (CDCl₃) попарно изохронны [1,35(18H), 1,46(18H), 7,45(2H) м.д.] вследствие прототопии

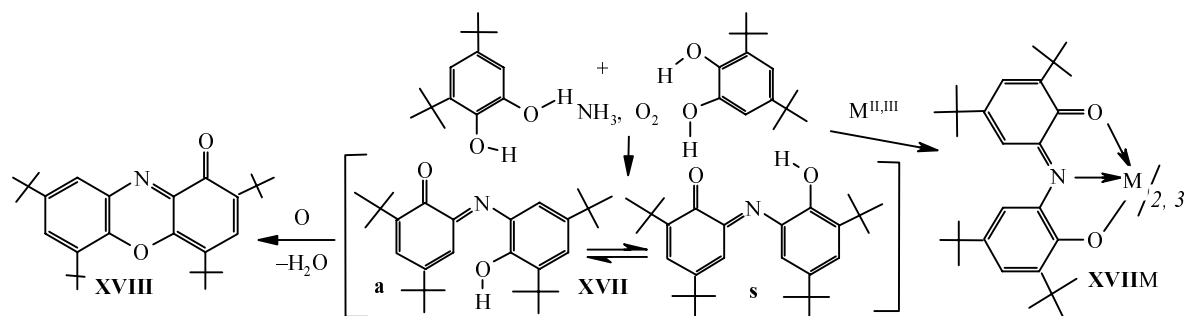


Схема 11

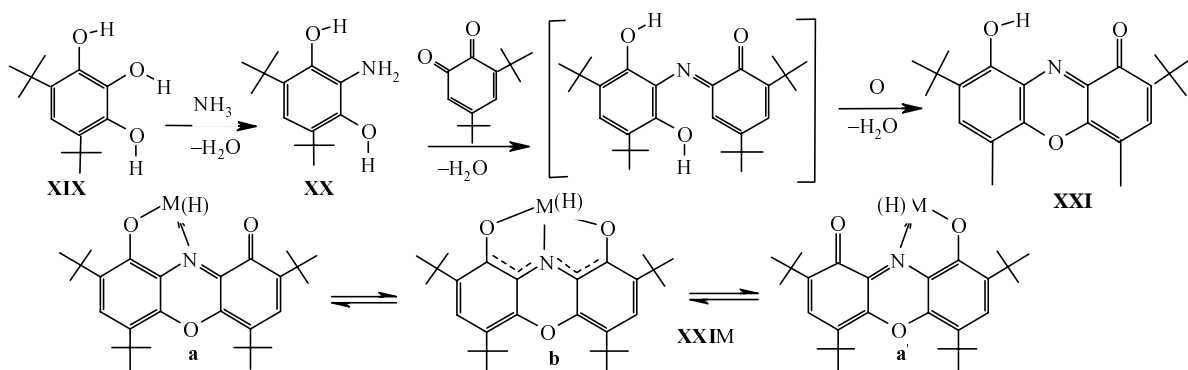


Схема 12

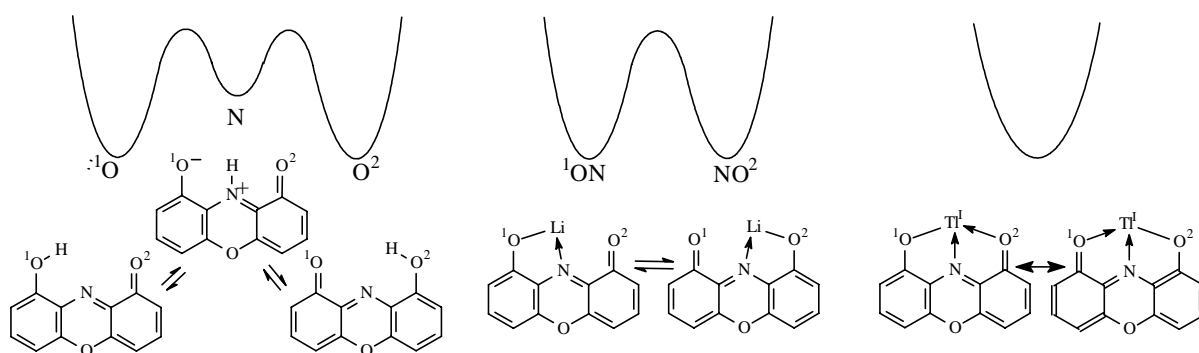


Рис. 1. Варианты сечения ППЭ для мигрантов в системе XXI

$O^1 \leftrightarrow N \leftrightarrow O^2$ (схема 12), которая не замедляется охлаждением раствора соединения XXI до 213 К. Ее таллиевая(I) соль в реакциях с галогенидными субстратами оказалась удобным синтоном для рядов $O(N)$ - M -производных XXIM, где M — мигранты карбо- и

элементоорганического типов (табл. 4), и металлохелатов, подобных XVIIIM.

Реакционный узел лиганда XXI фиксирован в трициклическом каркасе, следовательно, поведение в нем мигрантов или хелатируемых металлов должно зависеть от их размера. Квантово-химические расчеты (базисы 3-21G и 6-31-G*) показывают (рис. 1), что для больших однозарядных ионов (Tl) и всех трехзарядных ионов (подгруппа алюминия — Al, Ga, In) реализуется однамяная ППЭ с тридентатной координацией.

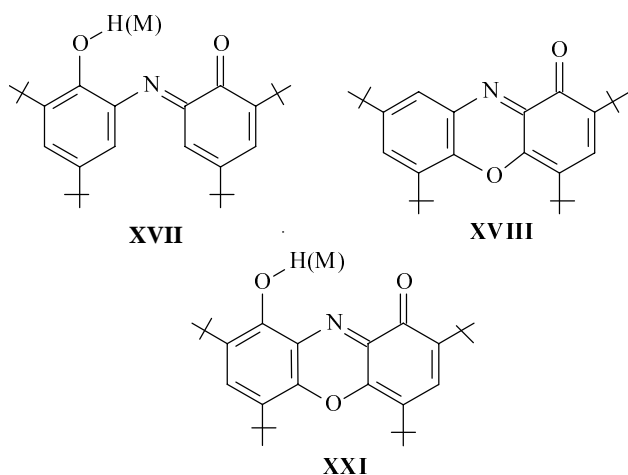
Для протонного мигранта H^+ характерен трехъямный потенциал с локализацией минимумов вблизи каждого из атомов 1O , N, O^2 , причем барьеры активации прототропии оказываются небольшими (8,7 и 4,5 ккал/моль), что согласуется со

Рассчитанные теплоты образования (ккал/моль) $E_{исх}$, переходных состояний $E_{ПС}$, барьеров перекоординации $E_{акт}$ модельных хелатов XXIM и ионные радиусы R металлов

M	$E_{исх}$	$E_{ПС}$	$E_{акт}$	R, нм по		
				Белову	Полингу	Гольдшмидту
Li	313,15	310,03	3,12	0,77	0,73	0,79
Zn	212,58	215,09	2,51	0,83	0,74	0,83
Cd	189,70	191,28	1,58	0,99	0,97	1,03
Hg	167,91	169,47	1,56	1,12	1,10	1,12

спектрами ЯМР¹H. Для ионов подгруппы цинка, а также лития и фенилртути (ионы среднего размера) реализуется двухъямный потенциал, где минимумы соответствуют хелатам с N,O-координацией лиганда, и в этих случаях вероятно внутримолекулярная металлоторпия (рис. 1), рассчитанные активационные барьеры которой приведены в табл. 4, где можно видеть их антибатную зависимость от размера иона металла. Барьеры очень низки даже для самых малых ионов — лития и цинка, поэтому техникой ДЯМР вряд ли удастся зарегистрировать температурную зависимость кинетики перекоординации металлов.

Рассмотрим результаты исследований хелатирования металлов тридентатным стереонежестким лигандом XVII и продуктом его окислительной конденсации — бидентатным феноксазином XVIII, которые сопоставим с предварительным анализом стереожесткого тридентатного лиганда XXI.



Темплатная реакция в пиридине 3,5-ди-*трет*-бутилкатохола с аммиаком в присутствии O₂ и металлической меди, или солей Cu^I и Cu^{II} приводит с выходами 36, 72 и 82% соответственно к пиридиновому аддукту лиганда XVII CuPy₂(Cat-N-SQ) (Cat-N-SQ — авторское обозначение дианион-радикальной структуры лиганда XVII в комплексе) [24]. Перекристаллизацией его из дихлорметана получен бисхелат Cu(Cat-N-BQ)₂ — соединение типа (XVII⁻)₂Cu (рис. 2). Его строение доказано РСА.

Пиридиновый аддукт имеет основное триплетное состояние с локализацией неспаренных электронов на АО металла (орбиталь σ-типа) и ВЗМО лиганда (орбиталь π-типа). Различие симметрии этих орбиталей приводит к их ортогональности и стабилизации основного триплетного состояния. Значение интеграла обменного взаимодействия ферромагнитного типа, найденное по уравнению Ван Флека, $-2J$ превышает 200 см⁻¹. Вследствие эффектов Яна—Теллера атом меди находится не в центре октаэдрического координационного полиэдра хелата XVII₂Cu, а смещен к O-атомам одного из лигандов и соответствующие Cu—O-связи укорочены на 0,2 Å.

Комплексы металлов третьей группы с ООИФ-лигандом XVII были получены в темплатных реакциях 3,5-ди-*трет*-бутилпирокатохина с аммиаком в присутствии кислорода воздуха и солей металлов M = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Al, Sc, Ga, Y, In [5, 25]. Трислигандная структура

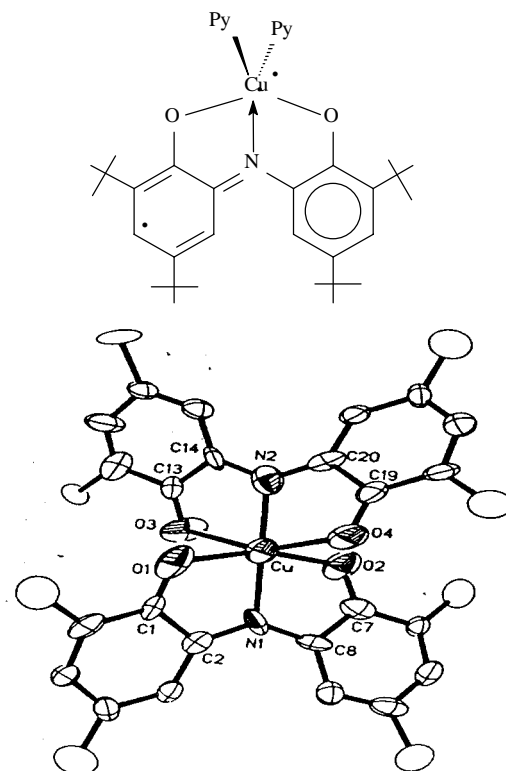


Рис. 2. Аддукт (XVII⁻)₂CuPy₂ и строение хелата (XVII⁻)₂Cu по данным РСА

лантанидных комплексов подтверждена методом РСА на примере хелата XVII₃Sm [26] (рис. 3).

Лиганды расположены по «пропеллеру» и донорные атомы (6O + 3N) формируют вокруг атома Sm координационный полиэдр в виде слегка скрученной (на 15°) трехшапочной тригональной призмы (КЧ = 9) с атомами O в вершинах призмы и атомами N над ее

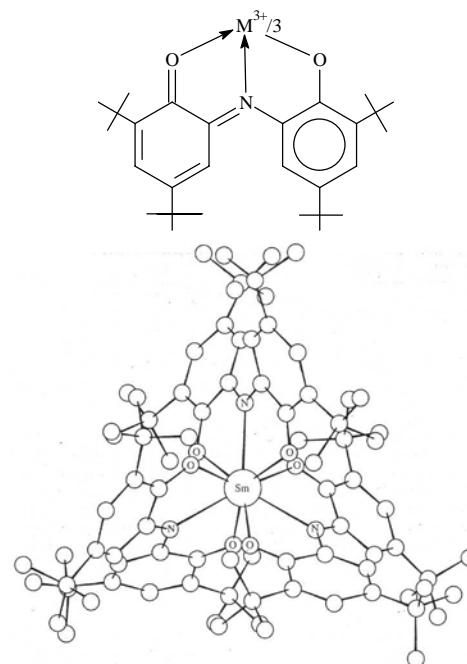


Рис. 3. Строение трислигандного хелата самария (XVII⁻)₃Sm по данным РСА

боковыми гранями. Межатомные расстояния Sm—N (2,597±2,605 Å) несколько больше, чем Sm—O (2,383±2,417 Å). Оба шестичленных цикла в каждом лиганде имеют одинаковые, промежуточные между ароматической и чисто хиноидной геометрию и электронное распределение.

Неожиданным оказался парамагнетизм хелатов с металлами III группы Al, Ga, In, которые диамагнитны и стабильно трехвалентны (M³⁺). Магнитное взвешивание и данные ЭПР указывают на один неспаренный электрон, локализованный на одном из лигандов. Первоначально [23] это объясняли разнолигандной координацией типа M(XVII⁻)₂(XVIII^{•-}), где XVIII^{•-} —

1Н-оксо-2,4,6,8-тетра-*трет*-бутилфеноксацинильный анион-радикал, получающийся в процессе темплатного синтеза из ООИФ XVII.

Ситуация прояснилась позднее, когда группа исследователей [27], повторив синтеза комплексов Al и Ga, вырастили кристаллы и изучили их РСА. Оказалось, что это октаэдрические с 6-координацией металлов билигандные хелаты M(XVII)₂ (рис. 4), в которых один из лигандов является дианионом, а второй — анион-радикалом.

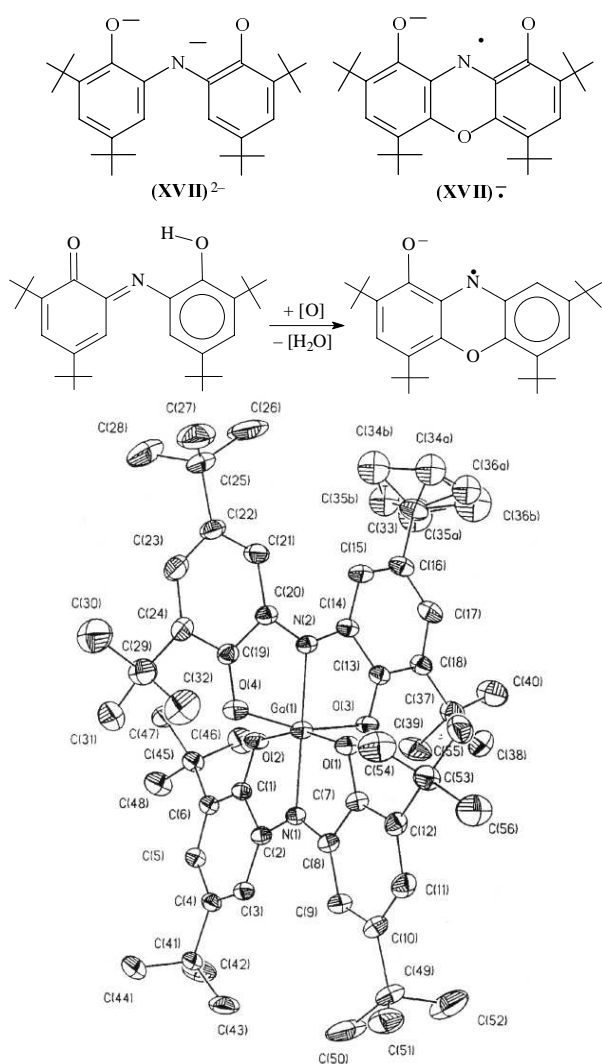


Рис. 4. Строение комплекса (XVII²⁻)(XVII^{•-})Ga³⁺ по данным РСА

Металлы Al, Ga, In действительно не меняют свою валентность, но когда в окислительных условиях из катехола и аммиака формируется ООИФ-лиганд XVII (см. схему 11), возможно сосуществование и взаимопревращения ряда других его электронных состояний: моноанионного, трианионного, монадикального, бирадикального, дианион-радикального, нейтрально-радикального и т.п. [23—25]. Конечный результат выделения из реакционной смеси конкретного комплекса зависит, на наш взгляд, не только от окислительно-восстановительных свойств взятого металла, но и в значительной степени от эффективности хелатирования этого металла всего одним-двумя из перечисленного многообразия состояниями лиганда. Поэтому выводы о строении новых металлохелатов лиганда XVII (также и лиганда XVIII) на основе парамагнитных характеристик могут быть лишь предварительными, если их строение не определено методом РСА и/или другими независимыми методами.

Например, полученные в стандартных условиях темплатной реакции парамагнитные комплексы (XVII)₂Ti, -Ge и -Sn [28—30] имеют необычную температурную зависимость магнитной восприимчивости: μ_{эфф} = 2,47 м.Б при 298 К и 2,77 м.Б при 35—4 К (Ti-хелат), соответствующую двум нескоррелированным спиновым центрам (S = 1/2) в триплетном при обычных условиях и в синглетном основном состоянии при охлаждении, а также широкий (без СТС) сигнал в спектре ЭПР с g = 2,00. На основе РСА (рис. 5) стали понятны результаты магнитных и ЭПР-измерений: M⁴⁺ находится в октаэдрическом окруже-

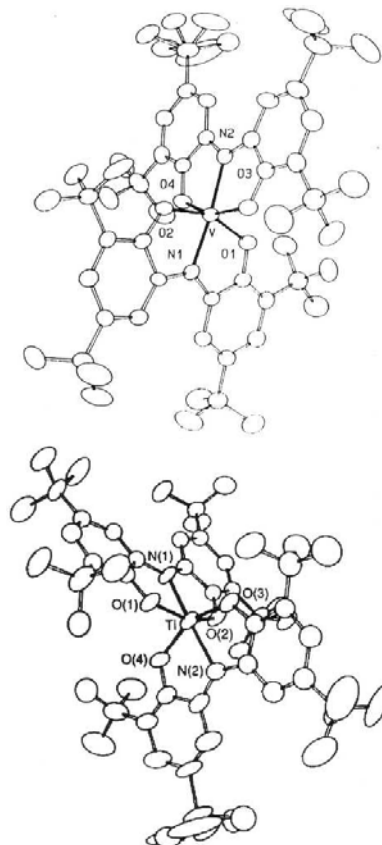


Рис. 5. Строение металлохелатов (XVII)₂V и (XVII^{•-})₂Ti⁴⁺ по данным РСА

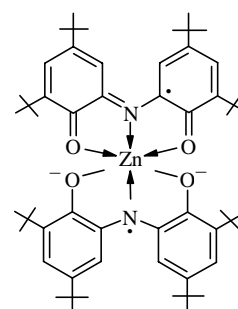
нии двух дианион-радикальных лигандов $\text{XVII} \cdot 2^-$. Из-за меридиональной ориентации лигандов две магнитные π^* -орбитали ортогональны и обменно взаимодействуют по ферромагнитному типу, причем каждый из π^* -электронов может пребывать и на подходящих по симметрии орбиталях диамагнитного металла.

Однако строение хелата ванадия XVII_2V [29] хотя и оказалось по данным РСА таким же, как и предыдущих трех, его основное спиновое состояние ($S = 1/2$) можно интерпретировать по-разному: *a* — $(\text{XVII} \cdot 2^-)_2\text{V} \cdot 4^+$ с одним неспаренным электроном на металле и двумя другими — на дианион-радикальных лигандах; *b* — $(\text{XVII} \cdot 2^-)(\text{XVII}^{3-})\text{V}^{5+}$ и *c* — $(\text{XVII} \cdot 2^-)(\text{XVII}^-)\text{V}^{3+}$ или $(\text{XVII}^{3-})(\text{XVII} \cdot)\text{V}^{3+}$, где диамагнитны металл, трианион и моноанион лиганда VII, а второй лиганд — дианион-радикал или нейтральный радикал. Недавно было описано [30] квантово-химическое (в формализме матрицы плотности) моделирование строения и ферромагнитного вырождения π^* -орбиталей хелатов $\text{XVII}_2\text{Ti}^{\text{IV}}$ и $\text{XVII}_2\text{Sn}^{\text{IV}}$, которое подтвердило полученные ранее [28, 29] результаты, но авторы [30] почему-то не моделировали комплекс $(\text{XVII})_2\text{V}$, чтобы снять неопределенности его лигандного состава.

Также хорошим примером является направленный синтез трех разных состояний лиганда XVII в комплексах $\text{Zn}(\text{XVII} \cdot 2^-)(\text{NEt}_3)$ (1), $\text{Zn}(\text{XVII}^-)_2$ (2) и $\text{Zn}(\text{XVII} \cdot 2^-)(\text{XVII} \cdot)$ (3) [31] из тридентатного трианиона XVII^{3-} , впервые предложенного Пьерпонтон [32] в качестве синтона и активно им с последователями [33–35] использовавшегося. Кристаллы парамагнитных комплексов 2 и 3 изучались РСА.

Наиболее интересен хелат 3, имеющий два парамагнитных лиганда XVII, один из которых нейтрален, а другой — дианион (рис. 6). Хотя формально лиганды находятся в разных валентных состояниях, их геометрические (межатомные и угловые) характеристики практически идентичны, что свидетельствует о вырождении электронного состояния. Однако спектр ЭПР комплекса 3, не имеющий в сравнении с хелатом 1 хорошо разрешенной структуры СТВ, все же указывает на отсутствие спаривания свободных электронов при понижении температуры.

Молекулы, для которых при внешнем воздействии характерны обратимые переходы между разными структурными и электронными состояниями, т.е. бистабильность, представляют особый интерес в качестве материалов для информатики [36]. Выше показано,



$\text{Zn}^{2+}(\text{XVII}^-)(\text{XVII} \cdot 2^-)$

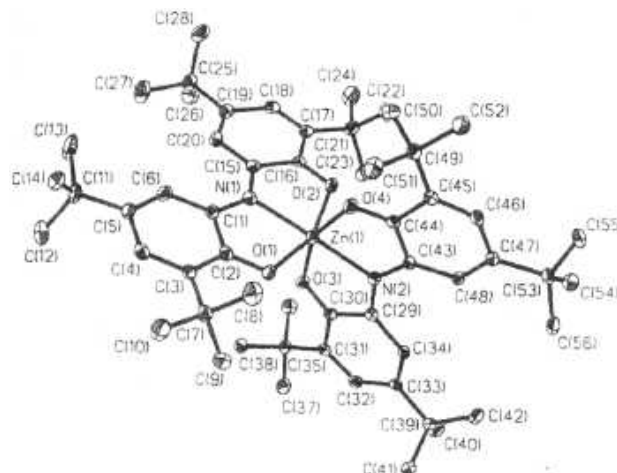


Рис. 6. Комплекс $(\text{XVII} \cdot 2^-)(\text{XVII} \cdot)\text{Zn}^{2+}$ и его строение по данным РСА

что для комплексов ООИФ XVII характерна переменность валентных (электронных) состояний и лиганда, и хелатируемых металлов, поэтому среди них производился поиск соединений, способных к обратимой валентной таутомерии и термохромизму. Оказалось, что полученный ранее [24, 29, 37] и хорошо изученный комплекс CoXVII_2 термохромен [38] вследствие равновесия $\text{Co}^{3+}(\text{XVII}^-)(\text{XVII} \cdot 2^-) \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}(\text{XVII}^-)_2$, обусловленного внутрixelатным обратимым переносом электрона лиганд \leftrightarrow металл (рис. 7, левый).

При нагревании в толуоле от 296(a) до 337 K (b) равновесие смещается вправо и увеличивается интенсивность λ_{max} при 721 и 797 нм. В работе [39] показано, что при окислении этого комплекса борфторидом

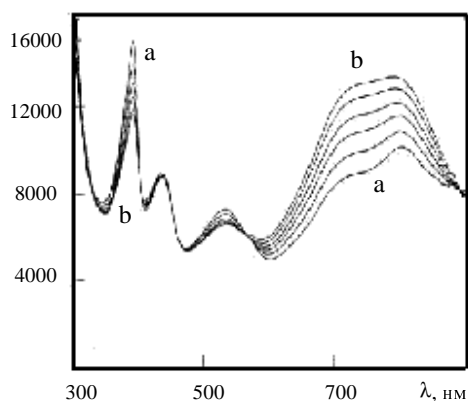
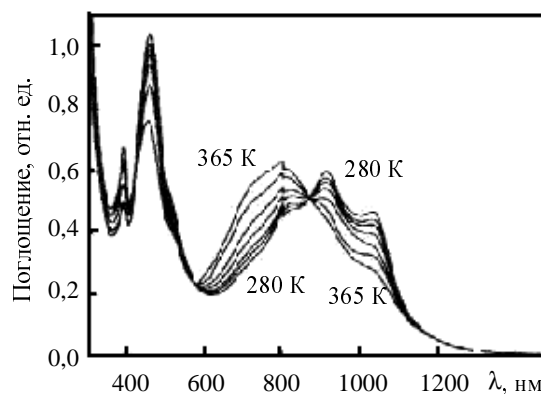
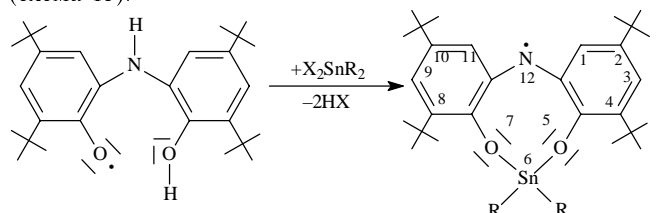


Рис. 7. Температурная зависимость электронных спектров комплексов $\text{Co}(\text{XVII})_2$ и $\text{Co}(\text{XVII})_2^+\text{BF}_4^-$

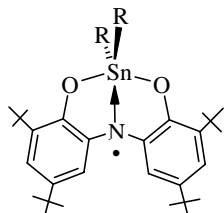


серебра для образующегося катиона Со-хелата характерно такое же смещение равновесия $[\text{Co}^{3+}(\text{XVII}^-)(\text{XVII} \cdot 2^-)]^+ \text{BF}_4^- \rightleftharpoons [\text{Co}^{2+}(\text{XVII}^-)]_2^+ \text{BF}_4^-$, но интенсивность самых длинноволновых λ_{max} при 900 и 1040 нм уменьшается (обратный термохромизм, рис. 7, правый). Оцененные по методу Пьерпонта [40] термодинамические параметры валентно-таутомерного равновесия для катионного комплекса CoXVII_2^+ [$\Delta H^\circ = +12,61$ ккал/моль, $\Delta S^\circ = +38,4$ кал/(моль · К)] оказались более высокими, чем для его нейтрального предшественника [$\Delta H^\circ = +10,03$ ккал/моль, $\Delta S^\circ = +33,5$ кал/(моль · К)], и оба эти равновесия управляются энтропийным фактором.

Остановимся кратко на возможности синтеза макроциклических производных ООИФ XVII с элементоорганическим фрагментом. В одной из ранних работ [41] при смешении 2,4-ди-*трет*-бутил-*о*-аминофенола с диарилдигалогенидстаннанами в присутствии кислорода воздуха, т.е. фактически в темплатных условиях, получен ряд парамагнитных соединений XXII, имеющих 8-членный элементоорганический макроцикл (схема 13).



R: 1 — C₆H₅; 2 — *n*-CH₃O-C₆H₄; 3 — *m*-CH₃-C₆H₄; 4 — *n*-CH₃-C₆H₄; 5 — Фенантрин-9-



XXII

Схема 13

Их спектры ЭПР высокомультиплетны вследствие СТВ неспаренного π^* -электрона с магнитными ядрами изотопов ¹¹⁷Sn, ¹¹⁹Sn и с ароматическими протонами, что свидетельствует об эффективной делокализации его. Однако предложенная авторами планарная форма макроцикла нереальна: она должна быть акопланарной с твист-конфигурацией, а значит, с меньшими возможностями π -делокализации. Более вероятно, что атом азота находится в координационной связи с атомом Sn и реализуется структура XXII (внизу на схеме 13), которая подобна «половинкам» бисхелатов лиганда XVII, рассмотренных выше. Координационный полиэдр вокруг атома Sn в со-

единениях типа XXII — это слегка искаженная тригональная бипирамида и для ее реализации должен существенно увеличиться валентный угол C—N—C, который в ОИФ(А) II—XII и XVII близок к 120°.

Сравним геометрические (связевые и угловые) характеристики реакционных узлов лигандов XVII и XXI при $\text{O}^1 \rightleftharpoons \text{N} \rightleftharpoons \text{O}^2$ -перемещениях мигранта, а также при металло-хелатировании. Именно жесткий атомный каркас 8-гидроксифеноксазинона XXI обуславливает вариации сечения ППЭ: трехъямное, двухъямное и одноямное (см. рис. 4), в зависимости от размера атома мигранта или хелатируемого металла. Нежесткость ООИФ XVII относительно поворотов по связи N—фенил и в особенности относительно *Z,E*-конверсии по связи N=C (см. ПИ-механизм на схеме 1) приводит к тому, что только для $\text{O}^1 \rightleftharpoons \text{N} \rightleftharpoons \text{O}^2$ -миграции протона сохраняется трехъямный потенциал. К сожалению, в подавляющем большинстве публикаций об РСА-исследованиях строения металлокомплексов с лигандом XVII (см. рис. 2, [4—6]), не приводятся значения углов C—N=C. То же имеет место и в немногих публикациях по квантовохимическому моделированию [34, 42]. Лишь в работе [26], где описаны результаты РСА-исследования одного из трислигандных комплексов лантанидов — Sm(XVII⁻)₃ (см. рис. 3) приводится интересующий нас угол: $\angle \text{C—N=C} = 128^\circ$.

Наше квантовохимическое моделирование (базис 6-31G*, Gaussian-98) показывает, во-первых, что катион металла любого размера координируется по трем донорным атомам аниона XVII (одноямный потенциал, см. рис. 2) и при этом значительно увеличивается угол C—N=C — до 130—145° в зависимости от ионного радиуса металла. Во-вторых, компьютерное моделирование свидетельствует, что в триплетных (бирадикальных, см. схему 5) состояниях NH-таутомеров IIb—XII и XVIIb азотный центр пирамидален, но он становится тригонально-плоским при замене протона на любой металл. Этому есть экспериментальные подтверждения: во всех комплексах металлов с парамагнитными состояниями лиганда XVII (XVII^{•2-} или XVII[•]) азотный узел планарен (рис. 4—6).

В отсутствие солей металлов взаимодействие 3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехина с аммиаком и кислородом воздуха протекает так, что вслед за образованием лиганда XVII происходит внутримолекулярная циклизация в феноксазинон XVIII (см. схему 11). Он же получается и при конденсации 3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона с 4,6-ди-(*трет*-бутил)-*о*-аминофенолом [43] (схема 14, см. схему 1).

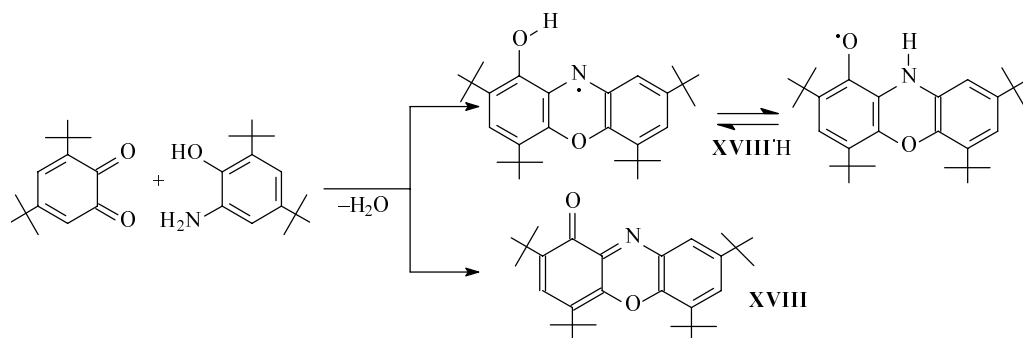
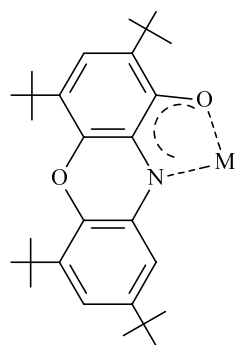


Схема 14

Феноксазинон легко восстанавливается до устойчивого феноксазинильного радикала $\text{XVIII} \cdot \text{H}$, например, амальгамами металлов, образуя хелаты типа $(\text{XX} \cdot^-) \text{M}/m$, в которых лигандами являются стабильные анион-радикалы $\text{XVIII} \cdot^-$. В работах [43–45] описаны синтезы ряда его комплексов с различными переходными металлами. Спектр ЭПР радикала $\text{XVIII} \cdot \text{H}$ показывает, что неспаренный электрон распределен по всей молекуле, а устойчивым таутомером является бензоидная ОН-форма. В спектре натриевой соли фиксируется СТВ на ядре ^{23}Na , что однозначно свидетельствует о хелатном характере координации или существовании в растворе тесных ионных пар. Были получены моно- $(\text{XVIII} \cdot^-) \text{M}$ и билигандные $(\text{XVIII} \cdot^-) \text{M}/2$ комплексы, они исследованы и описаны в работе [44].



$\text{XVIII} \cdot \text{M}$

$\text{M} = \text{Al}(\text{acac})_2, \text{SnPh}_3, \text{PbPh}_3, \text{HgC}_6\text{H}_4\text{Me},$
 $\text{Mn}(\text{CO})_4, \text{Re}(\text{CO})_4, \text{MoCr}(\text{CO})_2$
 (acac-ацетилацетонат)

Во всех случаях образуются преимущественно лигандцентрированные хелаты, так как в спектрах ЭПР наблюдается СТВ с магнитными ядрами феноксазинильного радикала и центральным ионом металла. С двухвалентными металлами Zn, Cd получаются бисхелаты $(\text{XVIII} \cdot^-) \text{M}/2$, существующие, по мнению авторов [44], в виде смеси изомеров с *цис*- и *транс*-геометрией координационного узла. Хелаты $(\text{XVIII} \cdot^-)_2 \text{Zn}$ и $(\text{XVIII} \cdot^-)_2 \text{Cd}$ являются бирадикалами, т.е. неспаренные электроны хотя и локализованы на орбита-

лях лигандов, разделенных диамагнитным ионом металла, но эффективно взаимодействуют между собой по ферромагнитному механизму. Напомним, что сходное объяснение было предложено [29] для парамагнетизма комплекса титана с ООИФ $\text{XVII} \cdot^{2-}$. В работе [45] ряд известных комплексов феноксазинильного анион-радикала $\text{XVIII} \cdot^-$ дополняется соединениями металлов платиновой группы ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Os}, \text{Ru}$). Все комплексы являются парамагнитными соединениями, причем хелаты аллильных π -комплексов Pd и Pt стабильны и выделены из реакционной смеси.

Прямым взаимодействием карбонила рутения $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ с феноксазином XVIII получен диамагнитный *цис*-дикарбонил-бис(феноксазином)рутения $(\text{XVIII})_2 \text{Ru}(\text{CO})_2$ [46, 47] (рис. 8, слева).

Его электронный спектр в дихлорметане имеет интенсивную полосу поглощения с максимумом при 900 нм. Структура и свойства комплексов меди с феноксазинильным радикалом были изучены в [47, 48]. При взаимодействии феноксазиона XVIII с медным порошком в присутствии трифенилфосфина и в атмосфере аргона образуется парамагнитный комплекс $(\text{XVIII} \cdot^-) \text{Cu}(\text{PPh}_3)_2$, где один неспаренный электрон локализован на лиганде. В отсутствие трифенилфосфина образуется бисхелат $(\text{XVIII} \cdot^-)_2 \text{Cu}^{\text{II}}$. Данные РСА свидетельствуют о *цис*-конфигурации его [48] (рис. 8, справа).

Объемные *трет*-бутильные группы препятствуют образованию плоско-квадратной формы координационного узла хелата $(\text{XVIII} \cdot^-)_2 \text{Cu}^{\text{II}}$, и реализуется конформация, в которой лиганды развернуты на угол $49,9^\circ$.

Магнитный момент комплекса, имеющего три парамагнитных центра — ион меди и два анион-радикала $\text{XVIII} \cdot^-$, при температуре 350 К равен 2,5 м.Б.: охлаждение до 5 К приводит к его уменьшению до 1,53 м.Б., что свидетельствует об основном дублетном состоянии и температурной зависимости заселенности кватерного состояния ($S = 3/2$). Расчет показал, что обмен лиганд—лиганд имеет частоту -179 см^{-1} , а между неспаренным электроном иона меди и лиганда —

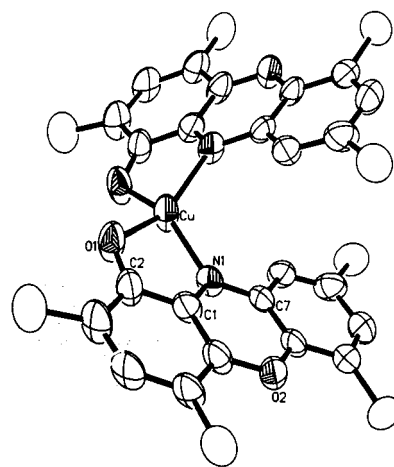
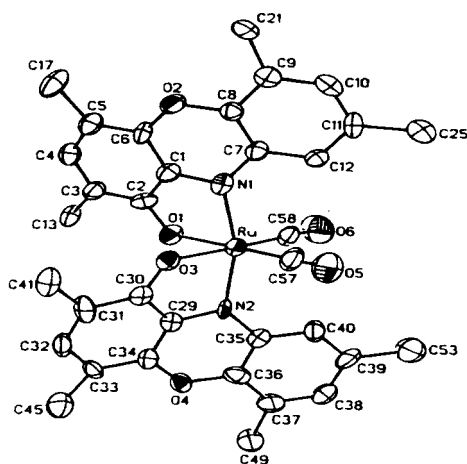


Рис. 8. Структура комплекса $(\text{XVIII})_2 \text{Ru}(\text{CO})_2$ и бисхелата $(\text{XVIII} \cdot^-)_2 \text{Cu}^{\text{II}}$ по данным РСА

+100 см⁻¹, и суммарное взаимодействие носит антиферромагнитный характер. Спектр ЭПР комплекса (XVIII ·⁻)₂Cu^{II} также температурно-зависимый [45]: нагревание от криогенных температур приводит к уширению линий и полному их исчезновению при комнатной температуре, тогда как магнитный момент равен 3 м.Б. По мнению авторов это вызвано быстрой твист-динамикой, которая «размывает» линии спектра ЭПР.

В заключение можно констатировать, что исследования строения и динамики пространственно-экранированных орто-замещенных N-арилхинониминов — ОИФ(А, Ш), их органических и элементоорганических производных и хелатных комплексов с переходными и непереходными металлами выявили, во-первых, их большую структурную изменчивость (сигматропная, валентная таутомерия, кольчато-цепные перегруппировки); во-вторых, разнообразие проявлений стереонежесткости (Z, E/R, L-пермутации, твисты и конформационные переходы); в-третьих, уникальную электронную лабильность (мезомерия, легкие и управляемые окислительно-восстановительные превращения). Многообразие молекул данного класса еще далеко не исчерпано и несомненно, что дальнейшее их изучение необходимо и полезно для получения новых антиоксидантов и радиопротекторов, металлокомплексных катализаторов, фотоактивных красителей и других материалов, необходимых современным наукоемким технологиям.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Грант 02-03-3262) и Программы «Университеты России — Фундаментальные исследования» (Грант УР 05.01.027).

ЛИТЕРАТУРА

1. Hirsch A. Ber., 1880, 13, p. 1903; Schneider F. Там же, 1899, 32, p. 689; Willstatter R. Там же, 1904, 37, p. 1494, 4605.
2. Venkataraman K. The Chemistry of Synthetic Dyes. N-Y: Academic Press, 1952, Bd. II.
3. Любченко С.Н., Ивахненко Е.П., Олехнович Л.П. и др. Ж. общей химии, 1989, т. 59, с. 1104.
4. Олехнович Р.Я., Коробов М.С., Любченко С.Н. и др. Там же, 1992, т. 62, с. 901.
5. Олехнович Л.П., Любченко С.Н., Щербаков И.Н. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 1996, т. 40, № 4—5, с. 139.
6. Любченко С.Н., Литвинов В.В., Олехнович Л.П. и др. Ж. общей химии, 1990, т. 60, с. 1618.
7. Олехнович Л.П., Симаков В.И., Ивахненко Е.П. и др. Там же, 1990, т. 60, с. 1609.
8. Олехнович Л.П., Фурманова Н.Г., Любченко С.Н. и др. Ж. структ. химии, 1991, т. 32, с. 111.
9. Харабаев Н.Н., Щербаков И.Н. и др. Ж. общей химии, 1995, т. 65, с. 2029.
10. Минкин В.И., Ниворожкин Л.Е. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 1996, т. 40, № 4—5, с. 12.
11. Олехнович Л.П., Любченко С.Н., Симаков В.И. и др. Докл. АН, 1999, т. 369, № 5, с. 632.
12. Olehnovich L.P., Budarina Z.N., Lesin A.V. Mendeleev Comm., 1994, p. 162.
13. Олехнович Л.П., Бударина З.Н., Бородкин Г.С. и др. Ж. орг. химии, 2001, т. 37, с. 2304.
14. Морозов П.Г., Курбатов С.В., Олехнович Л.П. Химия гетероцикл. соед., 2002, 1611; Тез. V и VI Межд. семинаров по магнитному резонансу. Ростов-на-Дону, РГУ, 2000, с. 112; 2002, с. 192.
15. Ванг Г. Нитроиндандион. Рига: Изд. АН Латв. ССР, 1954, с. 68, 78.
16. Lesin A.V., Ruzhnikov A.V., Olexnovich L.P. Тез. XIII Межд. конф. «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии». Тула, ТГПУ им. Л.Н. Толстого, 2000, с. 119; Тез. 3-го Росс. симп. по органической химии «Стратегия и тактика органического синтеза». Ярославль, 2001. М.: изд. МГУ, 2001, с. 93.
17. Защитные группы в органической химии. Под ред. Дж. МакОми. М.: Мир, 1976, 440 с.
18. Олехнович Л.П., Симаков В.И., Фурманова Н.Г. и др. Ж. общей химии, 1992, т. 62, с. 885.
19. Курбатов С.В., Симаков В.И., Викришук Н.И. и др. Там же, 2001, т. 71, с. 828.
20. Курбатов С.В., Симаков В.И., Борбулевич О.Я. и др. Изв. АН. Сер. хим., 2001, № 6, с. 1020.
21. Lesin A.V., Borbulovich O.Ya., Olexnovich L.P. Там же, 2001, № 7, с. 1206.
22. Stegmann H.V., Sheffler K. Chem. Ber., 1968, Bd. 101, S. 262.
23. Любченко С.Н., Коган В.А., Олехнович Л.П. Коорд. химия, 1996, т. 22, № 7—8, с. 569.
24. Speier G., Csihony J., Whalen A.M., Pierpont C.G. Inorg. Chem., 1996, v. 35, p. 3519.
25. Шиф А.И., Любченко С.Н., Олехнович Л.П. Ж. орг. химии, 1997, т. 33, вып. 8, с. 1256.
26. Фурманова Н.Г., Любченко С.Н., Коган В.А., Олехнович Л.П. Кристаллография, 2000, т. 45, № 3, с. 482—486.
27. Camacho-Chamacho C, Merino G. e. a. Eur. J. Inorg. Chem., 1999, p. 1021.
28. Caneschi A., Dei A., Gatteschi D. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1992, p. 630.
29. Bruni S., Caneschi A., Cariati F. e. a. J. Am. Chem. Soc., 1994, v. 116, p. 1388.
30. Benchini A., Ciofini I., Giannasi E. e. a. Inorg. Chem., 1998, v. 37, p. 3719.
31. Chadhuri P., Hess M., Hildenbrant K., Bill E. e. a. Ibid., 1999, v. 38, p. 2781.
32. Larsen S.K., Pierpont C.G. J. Am. Chem. Soc., 1988, v. 110, p. 1827.
33. McGarvey B.R., Ozarovcki A., Tian Z., Tuck D.G. Can. J. Chem., 1995, v. 73, p. 1213.
34. Bencini A., Ciofini I., Giannasi E. e. a. Inorg. Chem., 1998, v. 37, p. 3719.
35. Jung O.-S., Jo D.H., Lee Y.A., Pierpont C.G. Ibid., 1998, v. 37, p. 5875.
36. Kahn O., Launay J.P. Chemotronics, 1988, v. 3, p. 140.
37. Svarnabala G., Rajasekharan M.U., Padhye S. Chem. Phys. Lett., 1997, v. 267, p. 539.
38. Ganeshi A., Cornia A., Dei A. Inorg. Chem., 1998, v. 37, p. 3419.
39. Ritx-Molina D., Veciana J., Wurst K. e. a. Ibid., 2000, v. 39, p. 617.
40. Pierpont C.G., Jung O.S. Ibid., 1994, v. 33, p. 2227; 1995, v. 34, p. 1481.
41. Stegmann H.V., Sheffler K. Chem. Ber., 1970, Bd. 103, S. 1279.
42. Ren T. Inorg. Chim. Acta, 1995, v. 229, p. 195.
43. Ивахненко Е.П., Карсанов И.В., Хандкарова В.С. и др. Изв. АН. Сер. хим., 1986, с. 2755.
44. Ивахненко Е.П., Прокофьев А.И., Шиф А.И., Залетов В.Г. Там же, 1995, с. 864.
45. Ивахненко Е.П., Карсанов И.В., Хандкарова В.С. и др. Там же, 1987, с. 1841.
46. Bhattacharya S., Boone S.R., Pierpont C.G. J. Am. Chem. Soc., 1990, v. 112, p. 4561.
47. Bhattacharya S., Pierpont C.G. Inorg. Chem., 1994, v. 33, p. 6038.
48. Speier G., Csihony J., Whalen A.M., Pierpont C.G. Ibid., 1995, v. 34, p. 1355.