

## Координационные соединения 3d-переходных металлов с хиральными лигандами — производными природных терпенов

С. В. Ларионов, А. В. Ткачёв

*СТАНИСЛАВ ВАСИЛЬЕВИЧ ЛАРИОНОВ — доктор химических наук, профессор, действительный член РАЕН, заведующий отделом химии координационных соединений Института неорганической химии (ИНХ) им. А.В. Николаева СО РАН, лауреат Государственной премии РФ. Область научных интересов: синтез, исследование и применение комплексных соединений; неорганические материалы.*

*АЛЕКСЕЙ ВАСИЛЬЕВИЧ ТКАЧЕВ — доктор химических наук, заведующий лабораторией терпеновых соединений Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН. Область научных интересов: химия азотсодержащих производных терпеноидов, синтеза на основе природных терпеноидов, строение и особенности конформационного поведения природных терпеноидов и их синтетических производных.*

630090 Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, д. 3, ИНХ СО РАН, факс (3832)34-44-89, E-mail lar@che.nsk.su

Известно, что в бионеорганической химии важную роль играют координационные соединения биометаллов («металлов жизни») с органическими лигандами [1–5]. К числу биометаллов относятся 3d-переходные элементы: марганец, железо, кобальт, медь и цинк [1, 3, 4]. Относительно недавно этот перечень пополнился никелем [6]. В биокоординационной химии развиваются несколько направлений исследований. Во-первых, изучаются имеющиеся в живых организмах комплексы металлов с природными лигандами, такие как, например, гем и витамин В<sub>12</sub>. Во-вторых, исследуется взаимодействие ионов металлов с биолигандами — такими природными веществами, как аминокислоты, нуклеиновые основания, нуклеозиды и нуклеотиды [2]. Развитие этих направлений объясняется особой ролью 3d-переходных металлов в качестве активных центров металлоферментов и кофакторов ферментов [5]. В-третьих, большое значение имеют исследования комплексов 3d-переходных металлов с органическими реагентами, которые не встречаются в живой природе, но имеют те же функциональные группы, что и природные вещества. Комплексы с такими реагентами синтетического происхождения выступают в качестве моделей природных координационных соединений [7]. Кроме того, многие комплексы 3d-переходных металлов с органическими лигандами синтетического происхождения обладают биологической активностью, что используется для создания лекарственных средств.

В настоящее время развивается другое перспективное направление, включающее изучение комплексов металлов с «гибридными» лигандами, полученными путем химического модифицирования природных органических веществ. Важность таких работ вызвана несколькими причинами. Так, многие ценные биоактивные природные вещества или не обладают способностью к координации с ионами металлов, или эта способность незначительна. Модификация природного вещества — введение в его состав донорных функциональных групп, характерных для биолигандов, придает веществу способность к координации или повышает ее. Этот прием позволяет значительно рас-

ширить круг лигандов за счет малоизученных классов природных веществ. Биологическая активность исходных природных веществ позволяет надеяться на проявление активности и реагентами, полученными на их основе, а также продуктами комплексообразования этих реагентов с ионами металлов. Наконец, химическое модифицирование природных веществ позволяет просто и эффективно получать новые лиганды, синтез которых из простых исходных веществ с помощью приемов синтетической органической химии практически неосуществим. В рамках этого нового направления особое внимание уделяют координационным соединениям с «гибридными» лигандами — производными природных веществ, обладающих оптической активностью.

Повышенный интерес к синтезу и изучению свойств комплексов с хиральными органическими лигандами природного происхождения обусловлен рядом причин. Координационные соединения данного типа интересны как объекты для изучения стереохимии комплексов, а также физических, в частности спектральных и магнетохимических свойств малоизученных веществ. Комплексы с хиральными веществами могут обладать биологической активностью. Наконец, актуален синтез таких комплексов с хиральными лигандами природного происхождения, которые способны проявлять каталитические функции. Эволюционный процесс привел к возникновению природных соединений со способностью вращать плоскость поляризации света влево или вправо. Одной из возможных причин возникновения преимущественно одного из возможных энантиомеров считают хиральный катализ [8]. Не исключено, что в этом процессе принимают участие ионы металлов.

В настоящее время возник повышенный спрос на разработку методов синтеза органических соединений, в особенности лекарственных веществ, обладающих заданной стереохимической конфигурацией [9]. Одним из возможных путей решения этой проблемы является энантиоселективный синтез с использованием катализаторов — координационных соединений 3d-переходных металлов с хиральными лигандами

природного происхождения, в том числе полученными путем химического модифицирования энантимерно чистых природных предшественников.

Синтезируются и изучаются координационные соединения с разными классами хиральных производных природных соединений. Например, известны комплексы с модифицированными моносахаридами [10]. Значительное внимание уделяется реагентам, полученным на основе природных терпенов, которые широко распространены в растительном мире и обладают биологической активностью [11, 12]. Особый интерес представляют хиральные терпены  $\alpha$ -пинен,  $\beta$ -пинен, (+)-3-карен, относящиеся к рядам пинена и карена, а также лимонен. Это вызвано тем, что эти монотерпены в значительных количествах выделяют из скипидаров, получаемых из живицы (терпентина) хвойных деревьев и других продуктов переработки лесохимического сырья. Следовательно, имеется природная возобновляемая сырьевая база для дальнейшего синтеза реагентов — потенциальных лигандов — на основе указанных выше терпенов.

Развитие синтеза и исследования свойств комплексов металлов с лигандами — производными терпенов — зависит от прогресса в разработке методов тонкого органического синтеза, позволяющих присоединять к карбоциклическому фрагменту терпенов функциональные группы, способные к координации. Разработка методов получения бипиридиновых производных терпенов пинанового ряда и миртеналя позволила швейцарским исследователям достичь успехов в синтезе координационных соединений с этими производными терпенов, отраженных в обзорах [13, 14]. Наибольшее внимание авторами уделено комплексам платиновых металлов и серебра. Кроме того, они описали соединения Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II) и Cu(I) с рядом бипиридиновых и пиридиновых производных терпенов. Показано, что за счет взаимодействия металлов со сложными производными возможно создание супрамолекулярных ансамблей [14]. Интерес вызывают получение, изучение строения и свойств новых координационных соединений как с производными терпенов ряда пинана, содержащими различные функциональные группы, так и с производными терпенов малоизученных рядов.

Цель данной публикации — описание результатов, полученных сотрудниками СО РАН по синтезу и исследованию новых хиральных производных терпенов и координационных соединений на их основе.

### Синтез новых хиральных производных терпенов — потенциальных лигандов

Интерес к получению и изучению свойств комплексов переходных металлов с хиральными лигандами ставит фундаментальную проблему по развитию методов направленного синтеза оптически активных полифункциональных органических соединений, разработке методов получения, исследованию особенностей пространственного строения и химических свойств новых групп хиральных полигетероатомных соединений.

Среди различных типов природных хиральных органических соединений терпены оказываются в настоящее время наименее изученными (за исключением боропроизводных пинанового ряда и таких природных кислородсодержащих соединений как ментол,

пулегон и камфора). Несмотря на исключительно высокую энантиомерную чистоту и доступность многих терпенов отсутствие донорных функциональных групп делает их малопривлекательными в качестве лигандов. Однако это справедливо только для самих природных терпенов (углеводородов), в то время как их синтетические гетероатомные производные в этом плане весьма интересны.

Среди наиболее перспективных лигандов, содержащих функциональные группы  $\text{NH}_2$ ,  $\text{RNH}$ ,  $\text{R}_2\text{N}$ ,  $\text{NOH}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{S}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{COOH}$ , фрагменты азотистых гетероциклов, можно особо выделить различные классы азотсодержащих соединений. Поэтому с точки зрения получения хиральных лигандов на основе терпеновых углеводородов при выборе синтетических превращений наибольший интерес представляют реакции, позволяющие вводить азотистые группы по месту двойной углерод-углеродной связи в молекулах терпенов. Несмотря на большое разнообразие органических реакций подобного типа, из-за чрезвычайной лабильности многих терпенов выбор таких реакций весьма невелик и ограничивается реакциями электрофильного присоединения азотистых реагентов. Одним из наиболее интересных и перспективных путей, позволяющих вводить в молекулу терпена азотистые группы, является нитрозохлорирование — присоединение  $\text{NOCl}$  по месту двойной углерод-углеродной связи. Особенности нитрозохлорирования терпенов в сравнении с реакциями алифатических олефинов описаны в обзоре [15].

### Синтез $\alpha$ -замещенных оксимов — терпеновых лигандов с двумя функциональными группами, способными к координации

При рассмотрении общего метода введения азотистых групп в молекулы ненасыщенных соединений для получения перспективных лигандов имеется в виду не нитрозохлорирование как таковое, а тандем реакций нитрозохлорирования и последующего нуклеофильного замещения хлора (схема 1).

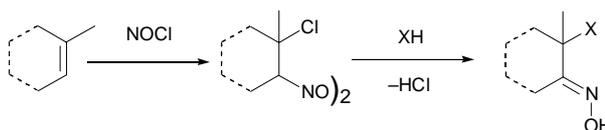


Схема 1

Такая последовательность реакций позволяет получать самые разнообразные производные. Во-первых, использование вторичных аминов приводит к  $\alpha$ -аминооксимами **1** с третичной аминогруппой, а первичные амины дают  $\alpha$ -аминооксимами **2** со вторичной аминогруппой (схема 2) [16, 17]. Заметим, что наилучшие выходы достигаются при использовании алкил-, бензил- и аллиламинов, в то время как ариламины (анилин) либо вообще не дают продуктов замещения, либо соответствующие аминооксимами получаются с очень низкими выходами, а использование диаминоаренов в качестве нуклеофильных реагентов приводит к образованию гетероциклических производных ряда гидрофеназинов [18]. Использование гидросиламина в качестве нуклеофильного реагента дает возможность получать  $\alpha$ -гидросиламинооксимами **3** (схема 2). По-

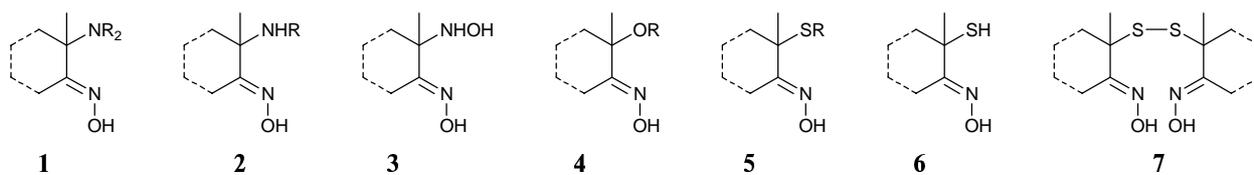


Схема 2

следние соединения получают с умеренными или даже низкими выходами [19, 20], а иногда реакция терпеновых нитрозохлоридов с гидросиламином осложняется процессами гетероциклизации, как в случае производных лимонена [21] и гераниола [22]. Методы получения кислородсодержащих производных типа **4** (схема 2) пока не разработаны, и эти соединения иногда выделяют с невысокими выходами в качестве побочных продуктов при проведении реакций нуклеофильного замещения хлора в водно-спиртовой среде. Реакция нитрозохлоридов с сернистыми соединениями позволяет получать либо сульфиды **5**, либо  $\alpha$ -меркаптооксимы **6**, которые однако являются нестойкими в обычных условиях и быстро окисляются кислородом воздуха до дисульфидов **7** (схема 2) [23].

**Синтез хиральных производных ряда бицикло[3.1.0]гексана**

Удобным полупродуктом для синтеза разнообразных хиральных би- и полифункциональных производных — перспективных хиральных лигандов — является  $\beta$ -енамин **8**, легко получаемый из природного (+)-3-карена [24]. Гидролиз этого енамина дает  $\beta$ -дикетон **9**, который реагирует с различными азотистыми производными, давая широкий спектр производных: диоксим **10**, а также ряд гетероциклических соединений ряда изоксазолинола **11** и пиразола **12** (схема 3) [25].

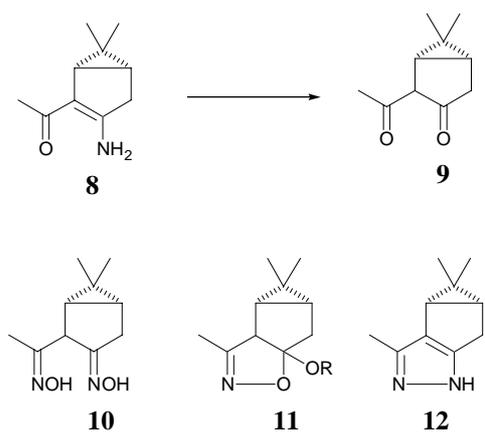


Схема 3

Реакция дикетона **9** с замещенными гидразинами является эффективным методом синтеза замещенных пиразолинолов и пиразолов. Так, реакция с ацилгидразином приводит к образованию стабильных замещенных пиразолинолов **13** [26]. Реакции идут с высокими выходами, в том числе — и с производным щавелевой кислоты, что позволяет, например, получать полидентатный лиганд **14** (схема 4). Следует заметить, что соединения **13** рассматривают обычно как про-

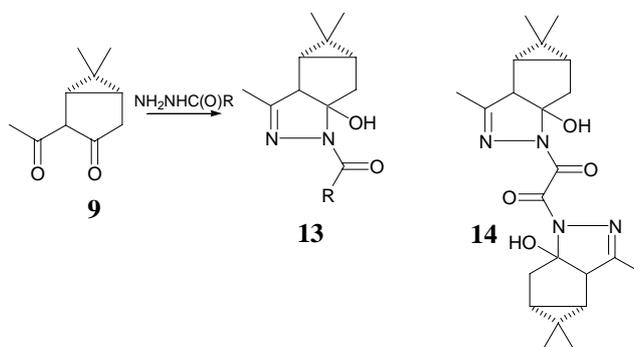


Схема 4

жуточные продукты на пути превращения в соответствующие пиразолы, однако в случае рассматриваемых серий соединений эти промежуточные вещества являются весьма стойкими и могут быть легко выделены в чистом виде. Более того, ацилпиразолинолы **13** далее не дегидратируются и не дают замещенных ацилпиразолов.

Подобным образом из енаминокетона **8** или дикетона **9** могут быть получены замещенные пиразолинолы и пиразолы (схема 5), в этом случае реакцию проводят с замещенными арилгидразидами. При использовании замещенных гидразинов с сильно выраженными акцепторными свойствами арильной группы (производные пиридина, пиримидина и т.п.) удается выделить пиразолинолы с выходами 35—55%, а дальнейшее нагревание в уксусной кислоте приводит к дегидратации и образованию региоизомерных арилпиразолов **16** и **17** с выходами до 90% [27].

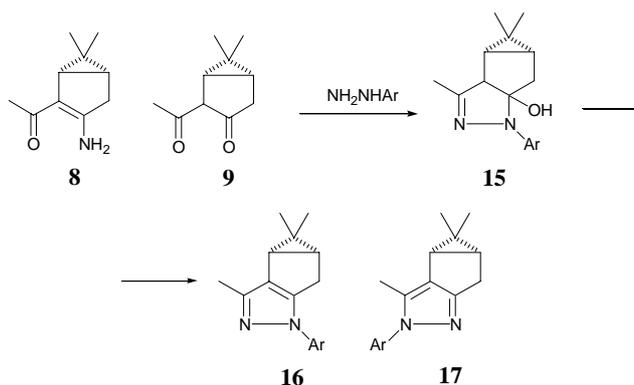


Схема 5

Другой способ получения N-замещенных пиразолов состоит во взаимодействии незамещенного пиразола **12** с алкилирующим реагентом. Реакция с эпоксидами дает гидроксипиразолы **19**, **20** и **21**, **22**, а реакция с изотиоцианатами дает тиопроизводные **18** (схема 6) [28].

Енаминокетон **8**, как видно из приведенных выше синтетических примеров, является замечательным сое-

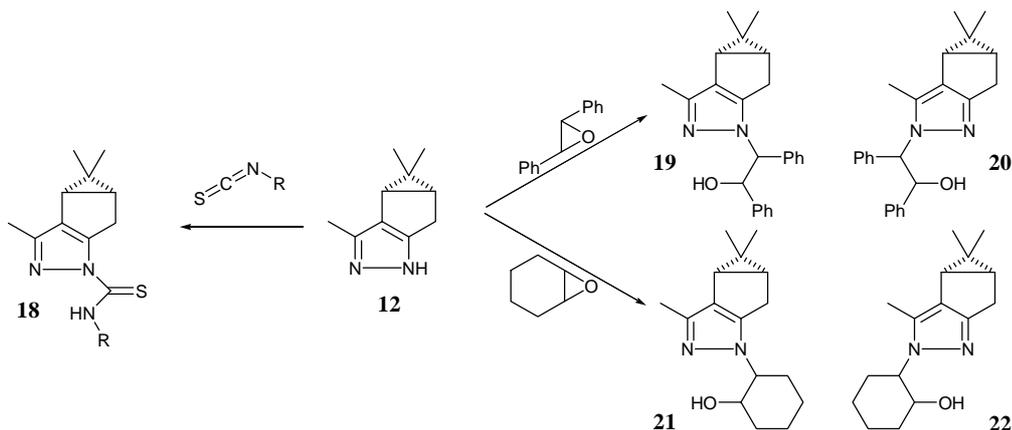


Схема 6

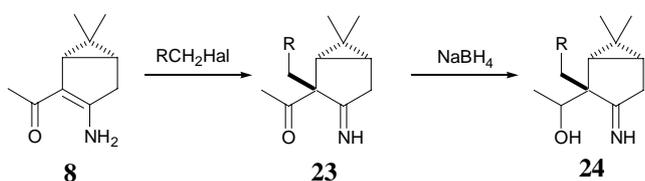
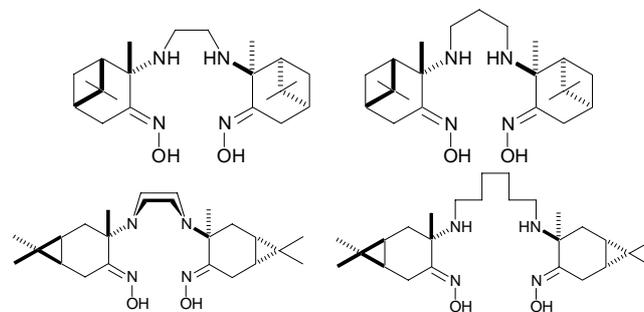


Схема 7

динением во многих отношениях. Помимо этого он легко подвергается алкилированию под действием аллил- или бензилгалогенидов в межфазных условиях с образованием моноиминов β-дикетона **23**, которые в силу заметной пространственной нагруженности проявляют необычные свойства и при восстановлении боргидридом натрия селективно восстанавливаются не по иминной группе, а по карбонильной, образуя иминоспирты **24** (схема 7) [29].

**Синтез диаминомонооксимов, диаминодиооксимов и соответствующих макроциклов**

На схеме 1 показана последовательность превращений с участием монодентатных нуклеофильных реагентов, которая в случае обычных аминов приводит к образованию аминоксимов. Если в реакции на второй стадии использовать α,ω-диамины, то образуются соответствующие бис-α-аминоксимы **26** (схема 8). Первичными продуктами этой реакции являются диаминомонооксимы **25**, которые при использовании большого избытка диамина могут быть получены с хорошим выходом [30]. Продукты **25** и **26** всегда образуются в виде смеси с преобладанием того или иного производного, и их разделение представляет определенные трудности. Очистка соединений типа **25** и **26**



Описанный выше прием практически не накладывает ограничений на строение молекулы α,ω-диамина. Варьирование структуры последнего позволяет синтезировать еще более сложные соединения, как, на-

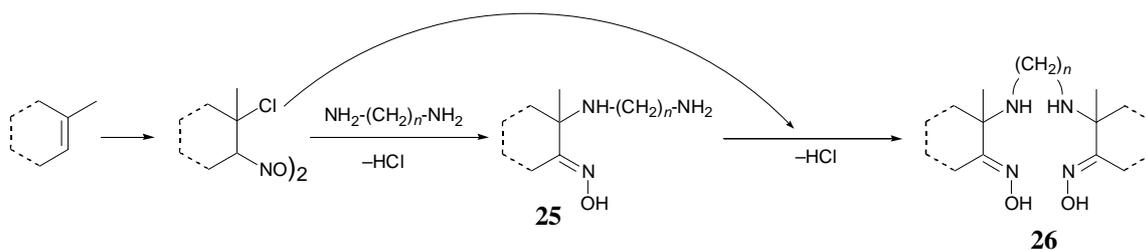


Схема 8

основана на различии в их растворимости: диаминомонооксимы **25** представляют собой, как правило, маслообразные или стеклообразные вещества, которые хорошо растворимы в органических растворителях, в то время как бис-α-аминоксимы **26** выпадают в виде мелкокристаллического порошка, который легко отделяют фильтрованием.

В реакции нитрозохлоридов оптически

активных терпенов с α,ω-диаминами получают оптически активные бис-α-аминоксимы **26** симметрии C<sub>2</sub>, если же в качестве исходного соединения используются рацемические и оптически не чистые исходные вещества, то результатом реакции является смесь двух диастереомеров симметрии C<sub>2</sub> и C<sub>s</sub> (схема 9).

Комбинации различных доступных терпенов и α,ω-диаминов обуславливают большое разнообразие структур бис-α-аминоксимов, которые могут быть получены таким способом. К настоящему моменту в качестве α,ω-диаминов испытаны этилендиамин, 1,3-диаминопропан, 1,6-диаминогексан (гексаметилендиамин), пиперидин; во всех случаях удалось получить с приемлемыми препаративными выходами диаминомонооксимы (выход 75–85%) и бис-α-аминоксимы (выход 20–40%) [30]:

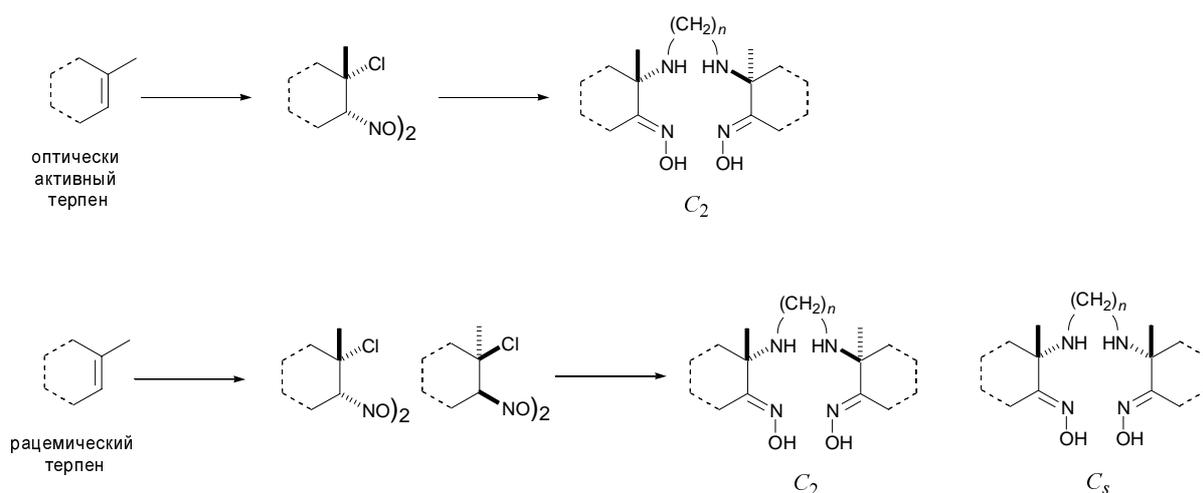
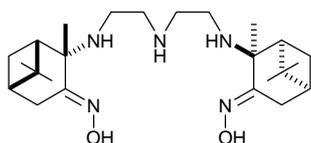


Схема 9

пример, производное, полученное на основе  $\alpha$ -пинена и тетраметилтриамина:



Показанный на схеме 8 синтез подразумевает реакцию с  $\alpha,\omega$ -диамином двух эквивалентов одного и того же нитрозохлорида. Однако возможность выделения в чистом виде диаминомонооксима **25** открывает возможность получения «несимметричных» бис- $\alpha$ -аминооксима, когда в реакцию с очищенным соединением типа **25** вводят нитрозохлорид другого терпена. Общая схема синтеза подобного рода несимметричных соединений показана на схеме 10.

Помимо того, что бис- $\alpha$ -аминооксима представляют интерес сами по себе как хиральные лиганды, эти вещества являются в свою очередь удобными исходными реагентами для синтеза макроциклических соединений, содержащих шесть гетероатомов — четыре атома N и два атома O [31]. Процесс получения таких соединений состоит в макроциклизации бис- $\alpha$ -аминооксима **26** за счет внутримолекулярной сшивки атомов O оксимных групп метиленовой группой (схе-

ма 11). Реакцию проводят в двухфазной системе  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/40\% \text{NaOH-H}_2\text{O}$  в присутствии катализатора межфазного переноса, причем  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  выступает и в качестве растворителя, и в качестве реагента. Образующееся макроциклическое соединение **27** легко выделяется из-за особенности своих физико-химических свойств: макроциклы **27** в отличие от исходных бис- $\alpha$ -аминооксима **26** легко растворимы в малополярных органических растворителях (насыщенных и ароматических углеводородах).

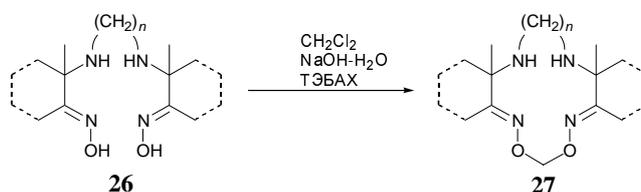


Схема 11

По такому способу легко получают самые разнообразные макроциклические соединения: производные пинена с этилендиаминовым мостиком симметрии  $C_2$  (соединение **28**, хиральное, в оптически активной форме и виде рацемической смеси) и симметрии  $C_s$  (соединение **29**, ахиральное), смешанное производное карена и пинена с этилендиаминовым мостиком (соединение **30**), бис-карановое производное **31** с этилен-

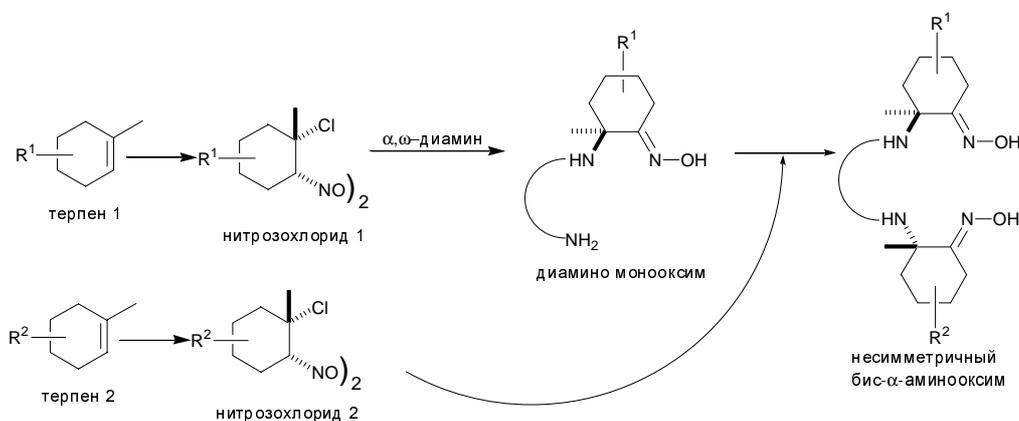
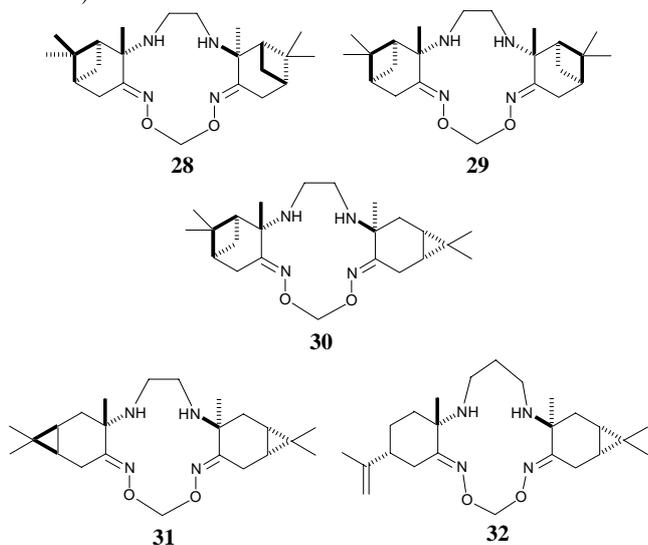


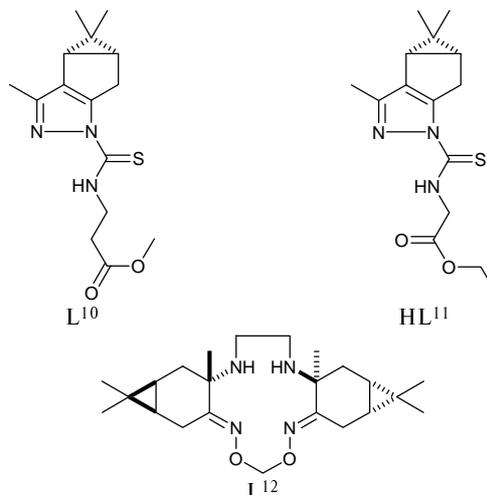
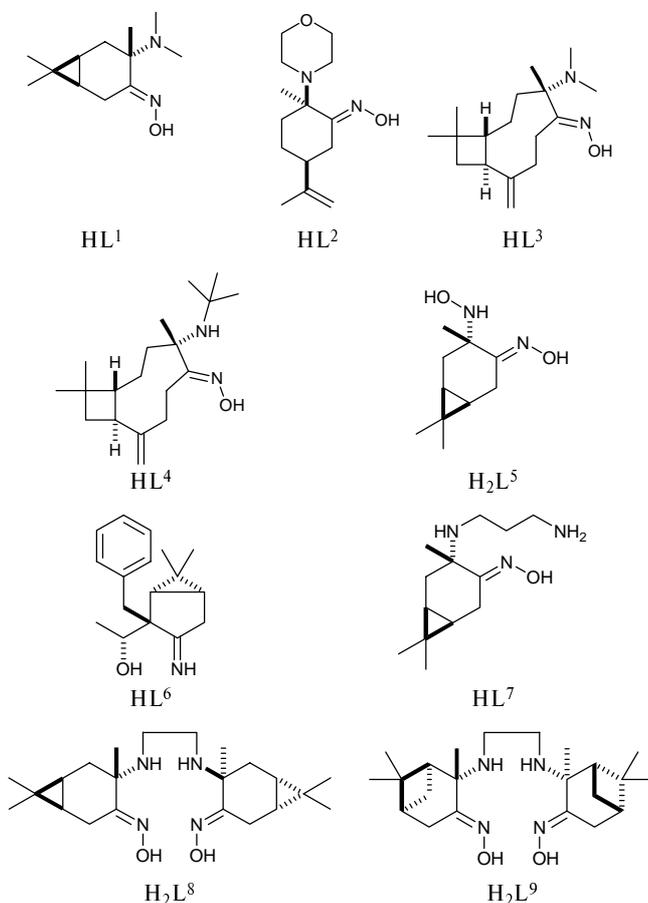
Схема 10

диаминовым мостиком, производное карена и лимонена с триметилендиаминовым мостиком (соединение 32):



### Координационные соединения с новыми производными терпенов

Разработка методов получения новых хиральных производных терпенов — потенциальных лигандов послужила основой для синтеза координационных соединений ряда 3d-переходных металлов со следующими двенадцатью лигандами:



### Соединения с производными, имеющими две функциональные группы, способные к координации

Синтез  $\alpha$ -диметиламинооксида HL<sup>1</sup> [17] позволил начать исследование комплексов металлов с этим реагентом, имеющим две различные функциональные группы, содержащие донорные атомы азота.

При взаимодействии HL<sup>1</sup> и ZnCl<sub>2</sub> в CH<sub>3</sub>OH получено соединение Zn(HL<sup>1</sup>)Cl<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>OH, имеющее удельное вращение  $[\alpha]^{25}_{578} -100$  (CHCl<sub>3</sub>) [32]. Для HL<sup>1</sup>  $[\alpha]^{25}_{578} +105$  (CHCl<sub>3</sub>) [17], следовательно, в результате координации оптическая активность лиганда резко изменилась. Эти же авторы получили и изучили методом рентгеноструктурного анализа (РСА) одноядерное соединение Pt(HL<sup>1</sup>)Cl<sub>2</sub>, имеющее молекулярную структуру [32]. Молекула HL<sup>1</sup> выполняет функцию бидентатного циклообразующего лиганда и координирована атомами N диметиламиногруппы и оксимной группы. По-видимому, такая же координация HL<sup>1</sup> имеет место в комплексе Zn(HL<sup>1</sup>)Cl<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>OH.

Изучение комплексообразования HL<sup>1</sup> с хлоридом Cu(II) выявило более сложный характер взаимодействия [33]. В результате реакции CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O и HL<sup>1</sup> в изопропиловом спирте получен комплекс [Cu<sub>2</sub>(HL<sup>1</sup>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] (I), а в воде — соединение [Cu<sub>3</sub>L<sup>1</sup><sub>3</sub>(OH)Cl]Cl·8H<sub>2</sub>O (II), содержащее в отличие от I не молекулы, а анионы оксима. Следовательно, реакция в воде сопровождается как замещением иона водорода оксимной группы на ион Cu(II), так и координацией гидроксильной группы. Соединение II образуется и при растворении комплекса I в воде.

Соединение I — двухъядерное и имеет молекулярную структуру (рис. 1). Координационные полиэдры атомов Cu — квадратные пирамиды. Основание пирамид образовано двумя атомами N бидентатных циклообразующих лигандов — молекул HL<sup>1</sup>, концевым и мостиковым атомами Cl. Два атома Cl, выполняющие мостиковую функцию, занимают вершины пирамид. В структуре имеются два пятичленных хелатных цикла CuN<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и четырехчленный металлоцикл Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (углы при мостиковых атомах Cl равны для Cl(1) 95,7°, для Cl(2) 89,7°).

В отличие от I, структура соединения II — ионная, образована треугольными трехъядерными комплексными катионами [Cu<sub>3</sub>L<sup>1</sup><sub>3</sub>(OH)Cl]<sup>+</sup> (рис. 2), внешне-сферными анионами Cl<sup>-</sup> и кристаллизационными мо-

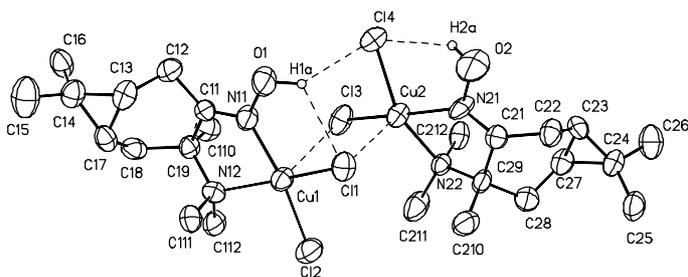


Рис. 1. Структура комплекса  $[Cu_2(HL^1)_2Cl_4]$  (I)

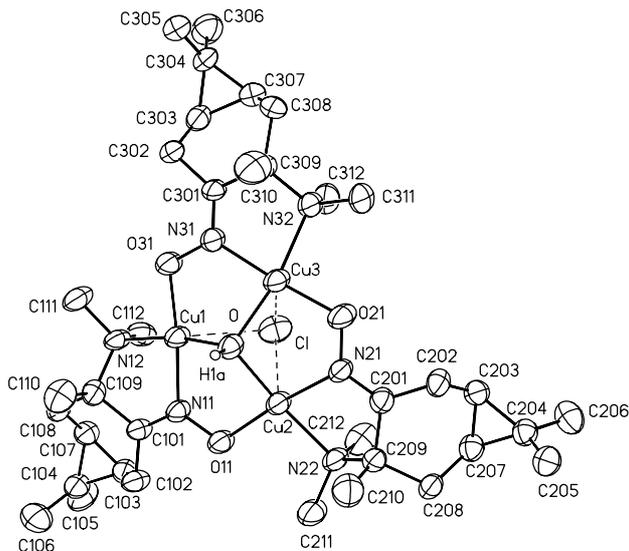


Рис. 2. Структура катиона  $[Cu_3L_3^1(OH)Cl]^+$

лекулами воды. Окружение каждого из трех кристаллографически независимых атомов Cu составляют два атома N лиганда-аниона, атом O  $\mu_3$ -мостиковой гидроксогруппы и атом O депротонированной мостиковой оксимной группы соседнего лиганда, образующие практически плоский квадрат. Органический анион выполняет функцию триденатного мостиково-циклообразующего лиганда. Один из ионов  $Cl^-$  дополняет координационный полиэдр каждого из атомов Cu до искаженной квадратной пирамиды. Атом O гидроксильной группы и координированный ион  $Cl^-$  располагаются по разные стороны от плоскости  $Cu_3$ . Наличие в структуре трех пятичленных хелатных циклов  $CuN_2C_2$  и трех биметаллических пятичленных циклов  $Cu_2NO_2$  приводит к формированию трехъядерного кластера  $Cu_3(NO)_3(OH)Cl$ .

Комплексы I, II оптически активны: для I  $[\alpha]_{578}^{23} -670$  (CHCl<sub>3</sub>), для II  $[\alpha]_{578}^{23} +70$  (CHCl<sub>3</sub>). Значения  $[\alpha]_{578}^{23}$  сильно отличаются от вышеуказанного значения  $[\alpha]_{578}^{25}$  для свободного HL<sup>1</sup>. Различие в величинах оптического вращения при одинаковой конфигурации и конформации оптически активного терпенового фрагмента, по-видимому, связано с проявлением эффекта Коттона.

Следующим шагом явилось исследование продуктов взаимодействия хлорида Cu(II) с более сложными оксимами HL<sup>2</sup> (производное лимонена) [34] и HL<sup>3</sup>, HL<sup>4</sup> (производные кариофиллена) [35].

Путем взаимодействия  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  с HL<sup>2</sup> в среде изопропиловый спирт—CH<sub>3</sub>CN при мольном отношении  $CuCl_2 : HL^2 = 1 : 1$  с последующим удалением большей части растворителя выделено соединение  $[Cu_2(HL^2)_2Cl_4]$  (III). В той же среде при отношении  $CuCl_2 : HL^2 = 1 : 2$  без удаления растворителя получили комплекс  $[Cu_2(HL^2)L^2Cl_3] \cdot CH_3CN$  (IV). Структуры комплексов образованы двухъядерными молекулами различного строения. Строение комплекса III в основном аналогично строению соединения I. Окружение атомов Cu представляет собой искаженную квадратную пирамиду, в основании которой располагаются атомы N оксимной и морфолиновой групп биденатного циклообразующего лиганда HL<sup>2</sup> и два атома Cl. Аксиальную вершину каждой пирамиды занимает мостиковый атом Cl. В образующемся кроме хелатных циклов  $CuN_2C_2$  металлоцикле  $Cu_2Cl_2$  угол  $CuClCu$  равен  $92,2^\circ$ . В отличие от I, оксимные и морфолиновые группы координированы в *транс*-положение относительно цикла  $Cu_2Cl_2$ , что можно объяснить общей стерической загруженностью морфолиновой группы по сравнению с диметиламино-группой в оксиме HL<sup>1</sup>.

В двухъядерной молекуле комплекса IV, содержащего, в отличие от комплексов I—III, одновременно как молекулу HL<sup>2</sup>, так и анион этого оксима, координационные полиэдры атомов меди различны (рис. 3). Координационный полиэдр атома Cu(2) — уплощенный тетраэдр, образованный двумя атомами N триденатного мостиково-циклообразующего аниона оксима и двумя атомами Cl. Полиэдр атома Cu(1) — тригональная бипирамида, в основании которой расположены мостиковый атом Cl, концевой атом Cl(1) и атом N(2) морфолиновой группы биденатного циклообразующего лиганда HL<sup>2</sup>, а в аксиальных вершинах — атом N(1) оксимной группы молекулы HL<sup>2</sup> и атом O(3) депротонированной мостиковой оксимной группы ли-

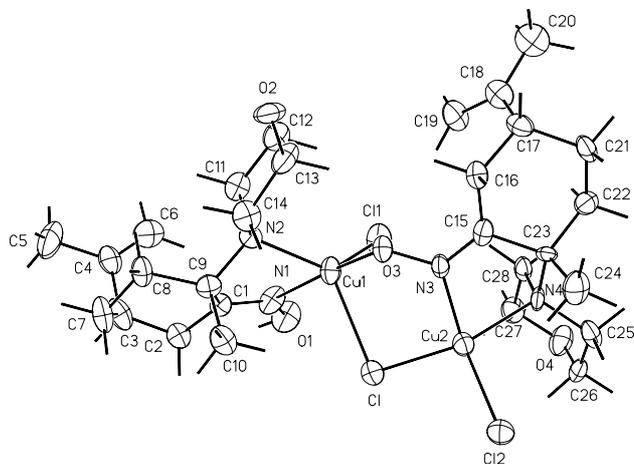


Рис. 3. Структура комплекса  $[Cu_2(HL^2)L^2Cl_3] \cdot CH_3CN$  (IV)

ганда-аниона. В **IV** кроме двух пятичленных хелатных циклов  $\text{CuN}_2\text{C}_2$  имеется металлоцикл  $\text{Cu}_2\text{ClNO}$ . Однако, в отличие от плоского металлоцикла  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  в комплексах **I** и **III**, металлоцикл  $\text{Cu}_2\text{ClNO}$  неплоский: угол между плоскостями  $\text{Cu}(1)\text{O}(3)\text{Cl}$  и  $\text{Cu}(2)\text{N}(3)\text{Cl}$  равен  $34,7^\circ$ .

При взаимодействии эквимольных количеств  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и оксима  $\text{HL}^3$  в изопропиловом спирте выделено соединение  $\text{Cu}(\text{HL}^3)\text{Cl}_2$  (**V**). Комплексы  $\text{Cu}(\text{HL}^4)\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**VI**) и  $\text{Cu}(\text{HL}^3)\text{Br}_2$  (**VII**) выделены из этанольных растворов. Изучение **V** методом РСА показало, что его строение отличается от строения комплекса **I**, содержащего молекулы оксима  $\text{HL}^1$ , который имеет одинаковые с  $\text{HL}^3$  функциональные группы. Комплекс **V**, обладающий молекулярной структурой, оказался не двухъядерным, как **I**, а одноядерным. Полиэдр атома  $\text{Cu}$  — искаженный квадрат  $\text{N}_2\text{Cl}_2$ . Молекула  $\text{HL}^3$  координирована к иону  $\text{Cu}(\text{II})$  в качестве бидентатного циклообразующего лиганда атомами  $\text{N}$  оксимной группы и замещенной аминогруппы, что приводит к замыканию пятичленного хелатного цикла  $\text{CuN}_2\text{C}_2$ . Длины связей  $\text{Cu}-\text{Cl}$  различаются, что обусловлено участием атома  $\text{Cl}(2)$  в образовании  $\text{H}$ -связи с группой  $\text{OH}$ . На основании анализа ИК- и КР-спектров полоса при  $1668 \text{ см}^{-1}$  отнесена к  $\nu(\text{C}=\text{N})$  координированной оксимной группы. В ИК-спектре имеются полосы  $\nu(\text{Cu}-\text{N})$  при  $411$  и  $393 \text{ см}^{-1}$ , а также полосы  $\nu(\text{Cu}-\text{Cl})$ : полоса при  $348 \text{ см}^{-1}$  и структурированная полоса с максимумом при  $305 \text{ см}^{-1}$ , отвечающая колебанию связи  $\text{Cu}-\text{Cl}(2)$ . Спектр ЭПР поликристаллического комплекса **V** имеет значения  $g$ -факторов:  $g_1 = 2,041$ ,  $g_2 = 2,050$ ,  $g_3 = 2,197$ .

Близость ИК- и ЭПР-спектров соединений **V** и **VI** позволяет считать, что их строение аналогично. В ИК-спектре комплекса **VII** полоса  $\nu(\text{C}=\text{N})$  находится при  $1660 \text{ см}^{-1}$ . Полосы при  $408$  и  $394 \text{ см}^{-1}$  обусловлены колебаниями связей  $\text{Cu}-\text{N}$ , полосы  $\nu(\text{Cu}-\text{Br})$  обнаружены при  $288$  и  $250-229 \text{ см}^{-1}$ . Однако, в отличие от спектров ЭПР комплексов **V**, **VI** спектр ЭПР соединения **VII** представляет собой широкую симметричную линию со средним  $g$ -фактором  $\sim 2,104$ . По-видимому, симметрия координационного узла комплекса **VII** отличается от симметрии узла  $\text{CuCl}_2\text{N}_2$  в **V**, **VI**.

Исследование соединений **I**, **II**, **V**, **VI** показало, что при решении задачи получения одноядерных комплексов хлорида  $\text{Cu}(\text{II})$  с производными терпенов, имеющими оксимную и замещенную аминогруппу, перспективно использование реагентов со стерически затрудненным карбоциклом с числом звеньев большим, чем шесть.

Изучение статической магнитной восприимчивости комплексов **I-VII** свидетельствует о различии их магнитных свойств [33–35]. В молекулярных двухъядерных соединениях **I**, **III**, имеющих обменный кластер  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  с углами  $\text{CuClCu}$ , близкими к  $90^\circ$ , и в одноядерных соединениях **V-VII** значения  $\mu_{\text{эфф}}$  ( $1,77-1,96 \text{ М.Б.}$ ) указывают на слабые обменные взаимодействия неспаренных электронов ионов  $\text{Cu}(\text{II})$ . В ионном соединении **II**, имеющем обменный кластер  $\text{Cu}_3(\text{NO})_3(\text{OH})\text{Cl}$  треугольного строения, а также в молекулярном двухъядерном комплексе **IV**, имеющем обменный кластер  $\text{Cu}_2\text{ClNO}$ , реализуются сильные антиферромагнитные обменные взаимодействия меж-

ду неспаренными электронами ионов  $\text{Cu}(\text{II})$ . Для **II**  $2J = -380 \text{ см}^{-1}$ , а для **IV**  $2J = -182 \text{ см}^{-1}$ .

При взаимодействии  $\alpha$ -гидроксиламинооксима  $\text{H}_2\text{L}^5$  и  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в смеси  $\text{EtOH}-\text{H}_2\text{O}$  в присутствии  $\text{KOH}$  получен хелат  $\text{Ni}(\text{HL}^5)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**VIII**), имеющий желтый цвет [36]. Соединение диамагнитно, что указывает на низкоспиновую конфигурацию  $d^8$  и близкое к плоскоквадратному строение координационного узла  $\text{NiN}_4$ , образованного атомами  $\text{N}$  гидроксиламинных и депротонированных оксимных групп лигандов. Координацией фрагмента  $\text{NH}$  гидроксиламинной группы вызвано уменьшение частоты  $\nu(\text{NH})$  в ИК-спектре соединения **VIII** на  $120 \text{ см}^{-1}$  по сравнению с таковой в спектре  $\text{H}_2\text{L}^5$  ( $3240 \text{ см}^{-1}$ ). Характер спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  свидетельствует об изменении конформации шестичленного карбоцикла при переходе от  $\text{H}_2\text{L}^5$  к **VIII**: более стабильная форма полукресла в свободном  $\text{H}_2\text{L}^5$  превратилась в менее стабильную форму искаженной ванны в **VIII**. Это возможно только в результате  $\text{N},\text{N}'$ -координации лиганда-аниона. Соединение **VIII** устойчиво в твердом состоянии, однако в органических растворителях желтый цвет растворов постепенно переходит в красно-фиолетовый. При добавлении хлоранила ( $\text{XA}$ ) к бензольному раствору комплекса **VIII** красно-фиолетовая окраска возникает быстрее. В электронном спектре поглощения красно-фиолетового раствора наблюдается полоса переноса заряда ( $\epsilon \approx 2500 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{л}$ ) с  $\lambda_{\text{max}} = 558 \text{ нм}$ . Спектрофотометрическое исследование реакции  $\text{XA}$  с **VIII** в бензольном растворе показало, что оптическая плотность становится постоянной вблизи мольного соотношения  $\text{XA} : \text{VIII} = 1$ , что свидетельствует о протекании реакции окислительного дегидрирования соединения **VIII** за счет отрыва атомов  $\text{H}$  от фрагментов  $\text{NH}$  гидроксиламинных групп. По-видимому, при дегидрировании образуется комплекс  $\text{Ni}(\text{HL}^5)_2$ , содержащий нитроксильные радикалы [37, 38]. Спектр ЭПР продукта дегидрирования обоих фрагментов  $\text{NH}$  не регистрируется, что указывает на диамагнетизм комплекса  $\text{Ni}(\text{HL}^5)_2$ , вызванный сильным антиферромагнитным обменным взаимодействием неспаренных электронов двух лигандов — нитроксильных радикалов — по обменному каналу  $\text{O}^{\bullet}-\text{N}-\text{Ni}(\text{II})-\text{N}-\text{O}^{\bullet}$ . При мольном отношении  $\text{XA} : \text{VIII} < 1$  регистрируется спектр ЭПР в виде триплета с параметрами  $g = 2,016$  и  $a = 14,91 \text{ Гс}$ , характерными для координированного нитроксильного радикала [37, 38]. Наблюдаемый спектр, по-видимому, относится к продукту частичного окислительного дегидрирования состава  $\text{Ni}(\text{HL}^5)(\text{HL}^5)^{\bullet}$ , содержащему лишь один нитроксильный радикал. Следовательно, реакция окислительного дегидрирования координированных анионов гидроксиламинооксима  $\text{H}_2\text{L}^5$  оказалась удобным способом регистрации спектра ЭПР нитроксильного радикала — производного  $\text{H}_2\text{L}^5$ , который стабилизирован в составе парамагнитного хелата  $\text{Ni}(\text{HL}^5)(\text{HL}^5)^{\bullet}$  за счет координации.

К числу производных терпенов, имеющих две функциональные группы с различными донорными атомами, относится производное (+)-3-карена иминоспирт  $\text{HL}^6$ . При синтезе  $\text{HL}^6$  получали сиропообразный продукт, содержащий смесь эпимеров иминоспирта в соотношении 6:1 [39]. В результате обработки этого продукта ацетатом  $\text{Cu}(\text{II})$  выделено соединение  $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})\text{L}^6_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**IX**), содер-

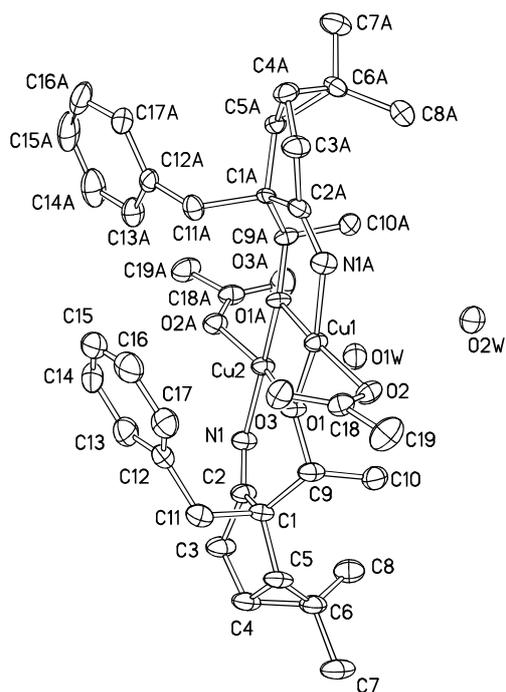


Рис. 4. Структура комплекса  $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})\text{L}_2^6(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (IX)

жащее анионы *R*-изомера  $\text{HL}^6$ . Следовательно, комплексообразование позволило разделить эпимеры и выделить *R*-изомер иминоспирта  $\text{HL}^6$  — основной продукт синтеза в виде координированного аниона. Иминоспирт малоустойчив на воздухе, тогда как соединение **IX** устойчиво. Итак, координация позволила стабилизировать анионную форму иминоспирта  $\text{HL}^6$ . Ацетатные группы в **IX** замещаются на ионы  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Br}^-$ , что привело к получению устойчивых комплексов  $[\text{Cu}_2\text{L}^6_2\text{Cl}_2]$  (**X**) и  $[\text{Cu}_2\text{L}^6_2\text{Br}_2]$  (**XI**).

По данным РСА [39] комплексы **IX** (рис. 4) и **X** имеют молекулярное двухъядерное строение. К каждому из двух ионов  $\text{Cu}(\text{II})$  координируются два тридентатных мостиково-циклообразующих лиганда, образующихся при депротонировании группы  $\text{OH}$ . В результате замыкаются два шестичленных хелатных цикла  $\text{CuNOC}_3$  и плоский четырехчленный металлоцикл  $\text{Cu}_2\text{O}_2$ . Углы  $\text{CuOCu}$  в металлоцикле равны  $102,2$ ,  $102,8^\circ$  (**IX**) и  $103,2$ ,  $103,8^\circ$  (**X**). В комплексе **IX** оба атома меди дополнительно координируют по одной монодентатной ацетатной группе. Кроме того, в **IX** для атома  $\text{Cu}(1)$  наблюдается взаимодействие  $\text{Cu}(1)\dots\text{C}(17)$  (координация  $\text{Cu}(1)$  — квадратно-пирамидальная), а атом  $\text{Cu}(2)$  координирует одну из двух молекул воды и взаимодействует с атомом  $\text{C}(13)$ . Координацию атома  $\text{Cu}(2)$  можно трактовать как квадратно-бипирамидальную. В двухъядерном комплексе **X** атомы  $\text{Cu}$  кроме атома  $\text{N}$  и двух мостиковых атомов  $\text{O}$  депротонированных форм  $\text{HL}^6$  координируют ион  $\text{Cl}^-$ . Образующиеся узлы  $\text{CuClNO}_2$  имеют квадратное строение. Данные рентгенофазового анализа позволяют предполагать, что структура соединения **XI** аналогична структуре двухъядерного **X**.

Как показало магнетохимическое исследование комплексов **IX—XI** [39], характер температурной зависимости магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  в интервале температур  $78\text{—}300$  К указывает на сильное антиферромагнитное обменное взаимодействие между неспаренными электронами ионов  $\text{Cu}(\text{II})$ . Анализ магнитной восприимчивости с использованием уравнения Блيني—Бауэрса для димера позволил получить одинаковые значения  $g$ , равные  $2,0 \pm 0,1$ , и значения обменных параметров  $2J$ , равные  $-660 \pm 30$  (**IX**),  $-1000 \pm 80$  (**X**) и  $1060 \pm 80$   $\text{см}^{-1}$  (**XI**). Близость магнетохимических данных, полученных для **X** и **XI**, подтверждает предположение о двухъядерном строении соединения **XI**. Сильное антиферромагнитное обменное взаимодействие по каналам  $\text{Cu—O—Cu}$ , обнаруженное для комплексов **IX—XI**, связано, по-видимому, со значительным отклонением углов  $\text{CuOCu}$  в обменных кластерах  $\text{Cu}_2\text{O}_2$  от  $90^\circ$  [40, 41].

#### Соединения с производными, имеющими три и четыре функциональные группы

При взаимодействии пропилендиаминомоноксима  $\text{HL}^7$ , имеющего три различные азотсодержащие донорные функциональные группы, с  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в смеси  $\text{EtOH—CH}_2\text{Cl}_2$  выделено ионное соединение  $[\text{CuHL}^7\text{Cl}]_2[\text{CuCl}_4]$  (**XII**). По данным РСА комплексный катион  $[\text{CuHL}^7\text{Cl}]^+$  содержит координационный узел  $\text{CuN}_3\text{Cl}$ , образованный за счет координации трех атомов  $\text{N}$  тридентатного циклообразующего лиганда  $\text{HL}^7$  и иона  $\text{Cl}^-$  [42]. Координационный узел  $\text{CuN}_3\text{Cl}$  можно рассматривать как искаженный квадрат.

Строение диаминодиоксима  $\text{H}_2\text{L}^8$  — производного (+)-3-карена ( $[\alpha]^{22}_{578} + 169$ ,  $\text{MeOH}$ ) и диаминодиоксима  $\text{H}_2\text{L}^9$  — производного  $\alpha$ -пинена ( $[\alpha]^{22}_{578} + 53,2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) позволяло надеяться на их координацию в качестве тетрадентатных лигандов, имеющих открыто-цепную топологию гетероатомных фрагментов. При взаимодействии  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{CoCl}_2$  с  $\text{H}_2\text{L}^8$  в изопропиловом спирте образуются парамагнитное соединение  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^8)\text{NO}_3]\text{NO}_3$  (**XIII**) синего цвета и парамагнитный комплекс  $\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^8)\text{Cl}_2$  (**XIV**) розового цвета [43]. В результате реакции  $\text{NiCl}_2$  и  $\text{H}_2\text{L}^8$  в  $\text{EtOH}$  получен парамагнитный комплекс  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^8)\text{Cl}_2$  (**XV**) голубого цвета. Соединения **XIII—XV** содержат молекулу  $\text{H}_2\text{L}^8$ . При проведении реакции между  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$  и  $\text{H}_2\text{L}^8$  в  $\text{EtOH}$  при добавлении  $\text{KOH}$  (мольное отношение  $\text{KOH} : \text{H}_2\text{L}^8 = 1 : 1$ ) выделены диамагнитные вещества  $[\text{Ni}(\text{HL}^8)]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**XVI**) и  $[\text{Ni}(\text{HL}^8)]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**XVII**), имеющие желтый цвет [43, 44]. Эти соединения содержат анион исходного диаминодиоксима.

По данным РСА ионная кристаллическая структура соединения **XIII** состоит из комплексных катионов  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^8)\text{NO}_3]^+$  и внешнесферных анионов  $\text{NO}_3^-$  [43]. Строение одного из кристаллографически независимых катионов показано на рис. 5. Каждый из ионов  $\text{Ni}(\text{II})$  координирует четыре атома  $\text{N}$  тетрадентатного циклообразующего лиганда-молекулы  $\text{H}_2\text{L}^8$  и два атома  $\text{O}$  бидентатной циклообразующей нитратогруппы по вершинам искаженного октаэдра. Все три пятичленных хелатных цикла  $\text{NiN}_2\text{C}_2$  неплоские. Хелатный цикл, включающий атомы  $\text{N}$  вторичных аминогрупп, имеет *gosh*-конформацию. Хелатные циклы, включающие атомы  $\text{N}$  амино- и оксимных групп, имеют кор-конформацию, близкую к искаженному конверту. Значе-

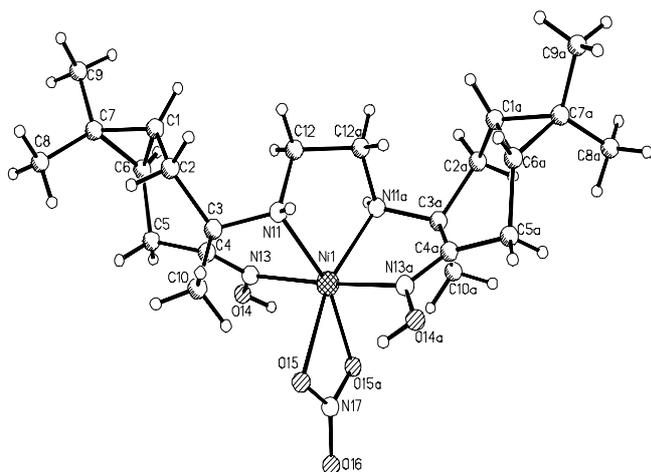


Рис. 5. Структура катиона  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^8)\text{NO}_3]^+$

ние  $\mu_{\text{эфф}}$  для комплекса **XIII** равно 3,11 М.Б., что свидетельствует о высокоспиновой конфигурации  $d^8$ . Этот факт и положение полос в электронном спектре поглощения комплекса в области  $d-d$ -переходов ( $\lambda_{\text{max}} = 600, 925 \text{ нм}$ ) согласуется с найденной методом PCA искаженной октаэдрической симметрией координационного полиэдра  $\text{N}_4\text{O}_2$ .

Соединение **XVII** по данным PCA также имеет ионное строение [43]. В катионе  $[\text{Ni}(\text{HL}^8)]^+$  (рис. 6) ион  $\text{Ni}(\text{II})$  имеет искаженную квадратную координацию за счет четырех атомов N тетрадентатного циклообразующего лиганда-аниона реагента  $\text{H}_2\text{L}^8$ . Такая координация приводит к замыканию трех пятичленных хелатных циклов  $\text{NiN}_2\text{C}_2$ . Между атомами O(14) и O(14a) оксимных групп наблюдается сильная N-связь  $\text{O} \cdots \text{H} - \text{O}$ . Конформации хелатных циклов подобны тем, которые наблюдаются для **XIII**. Искаженное квадратное строение узла  $\text{NiN}_4$  найдено и для катиона  $[\text{Ni}(\text{HL}^8)]^+$  в **XVI** [44]. Диамагнетизм соединений **XVI** и **XVII** указывает на низкоспиновую конфигурацию  $d^8$ , что согласуется с симметрией узла  $\text{NiN}_4$ .

Ион  $\text{Ni}(\text{II})$  в **XV** имеет высокоспиновую конфигурацию  $d^8$  ( $\mu_{\text{эфф}} = 3,11 \text{ М.Б.}$ ) и, по-видимому, искаженный октаэдрический полиэдр  $\text{N}_4\text{Cl}_2$ . Характер электронного спектра отражения в области  $d-d$ -переходов ( $\lambda_{\text{max}} = 628, 1010 \text{ нм}$ ) подтверждает это предположение. Значение  $\mu_{\text{эфф}}$  для **XIV**, равное 4,73 М.Б., соответствует высокоспиновой конфигурации  $d^7$  в

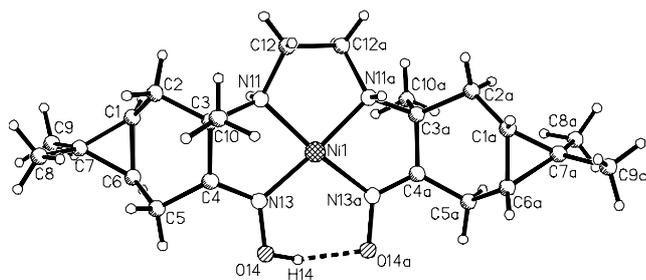


Рис. 6. Структура катиона  $[\text{Ni}(\text{HL}^8)]^+$

псевдооктаэдрическом поле лигандов. ИК-спектры соединений **XIV** и **XV** в области частот  $\nu(\text{NH})$ ,  $\nu(\text{OH})$ ,  $\nu(\text{C}=\text{N})$ ,  $\nu(\text{M}-\text{N})$  и  $\nu(\text{M}-\text{Cl})$  близки, что позволяет предположить наличие в **XIV** координационного узла  $\text{CoCl}_2\text{N}_4$ .

При взаимодействии диаминодиоксида  $\text{H}_2\text{L}^9$  — производного  $\alpha$ -пинена — с  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  в смеси  $\text{EtOH}-\text{MeCN}$  протекает ионизация  $\text{H}_2\text{L}^9$  с отрывом одного протона. Это приводит к выделению без добавления щелочи диамагнитного желтого соединения  $[\text{Ni}(\text{HL}^9)]\text{NO}_3$  (**XVIII**), содержащего координированный анион исходного  $\text{H}_2\text{L}^9$  [44]. Следовательно, отличие в составе карбоциклов, имеющих в  $\text{H}_2\text{L}^8$  и  $\text{H}_2\text{L}^9$ , приводит к различному поведению этих реагентов при комплексообразовании с  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ . По данным PCA структура соединения **XVIII** ионная, построена из комплексных катионов  $[\text{Ni}(\text{HL}^9)]^+$  и внешнесферных анионов  $\text{NO}_3^-$ .

Структура катиона  $[\text{Ni}(\text{HL}^9)]^+$  и характер координации лиганда аналогичны характеристикам катиона  $[\text{Ni}(\text{HL}^8)]^+$ . Координационный узел  $\text{NiN}_4$  также имеет форму тетраэдрически искаженного квадрата, что соответствует реализации низкоспинового состояния иона  $\text{Ni}(\text{II})$ .

Соединения **XVI** и **XVIII** в отличие от свободных  $\text{H}_2\text{L}^8$  и  $\text{H}_2\text{L}^9$  являются левовращающими веществами (для **XVI**  $[\alpha]_{\text{D}}^{25,578} -28,5$  ( $\text{CHCl}_3$ ), для **XVIII**  $[\alpha]_{\text{D}}^{27,578} -342$  ( $\text{MeOH}$ )).

При взаимодействии  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  с  $\text{H}_2\text{L}^8$  в изопропиловом спирте образуется парамагнитное ( $\mu_{\text{эфф}} = 1,81 \text{ М.Б.}$ ) соединение, которое по данным ИК- и ЭПР-спектроскопии имеет формулу  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^8)\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**XIX**).

Значительный интерес вызывают производные терпенов, в состав которых входят более двух функциональных групп, имеющих различные донорные атомы, обеспечивающие по Пирсону проявление лигандами свойств как «жестких», так и «мягких» оснований. Представителями таких лигандов являются производные метилового и этилового эфиров [(пирозоло-1-карботиоил)амино]-карбоновых кислот:  $\text{L}^{10}$  и  $\text{HL}^{11}$ , имеющие в своем составе пиразольный цикл, группы  $\text{NH}$ ,  $\text{C}=\text{O}$  и  $\text{C}=\text{S}$ .

В результате реакции  $\text{L}^{10}$  с  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в смеси  $\text{EtOH}-\text{CH}_3\text{CN}$  (1 : 2) образуется комплекс  $[\text{Cu}_2\text{L}^{10}_2\text{Cl}_4]$  (**XX**) [45]. Структура соединения **XX** построена из двухъядерных молекул (рис. 7). Молекула  $\text{L}^{10}$  выполняет функцию бидентатного циклообразующего лиганда, координация которого приводит к замыканию пятичленного хелатного цикла  $\text{CuN}_2\text{SC}$ . Каждый ион  $\text{Cu}(\text{II})$  координирует атом S тионной группы, атом N(1) пиразольного цикла и три атома Cl (концевой и два мостиковых). С учетом данных ЭПР координационный узел  $\text{CuCl}_3\text{NS}$  имеет строение тетрагональной пирамиды. За счет мостиковых атомов Cl в соединении образуется металлоцикл  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  с углами  $\text{CuClCu}$ , равными 95,2 и 93,9°.

При взаимодействии  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с  $\text{HL}^{11}$  в смеси  $\text{EtOH}-\text{CH}_3\text{CN}$  образуется продукт состава  $[\text{CuL}^{11}\text{Cl}]_n$  (**XXI**), что свидетельствует о координации не молекулы лиганда, как в комплексе **XX**, а аниона реагента

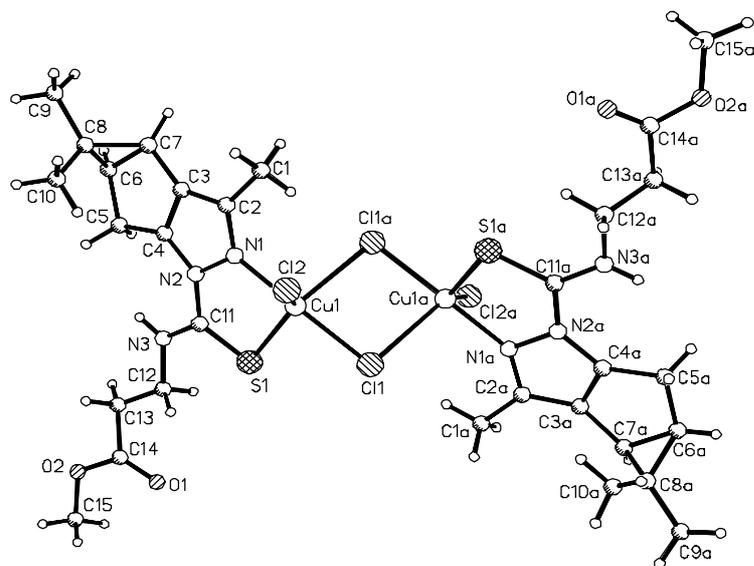


Рис. 7. Структура комплекса  $[\text{Cu}_2\text{L}_2^{10}\text{Cl}_4]$  (XX)

$\text{HL}^{11}$  [46]. Структура соединения  $[\text{CuL}^{11}\text{Cl}]_n$  резко отличается от структуры двухъядерного соединения XX (рис. 8). Ион  $\text{Cu}(\text{II})$  координирует четыре ближайших атома: атом Cl, атом N(1) пиразольного цикла, карбонильный атом O(1) и атом N(3) лиганда-аниона, возникающего из-за отрыва протона от группы NH. Такая координация лиганда-аниона приводит к замыканию двух пятичленных хелатных циклов  $\text{CuN}_3\text{C}$  и  $\text{CuNOC}_2$ . В координационную сферу атома Cu включен также атом S группы  $\text{C}=\text{S}$  соседней молекулы. В итоге координационный узел  $\text{CuClN}_2\text{S}$  представляет собой искаженную квадратную пирамиду. Атомы S соседних молекул, расположенные в вершинах пирамид, выполняют мостиковую функцию, в результате чего образуется цепочка, тянущаяся вдоль оси *a*. Следовательно, координированный анион реагента  $\text{HL}^{11}$

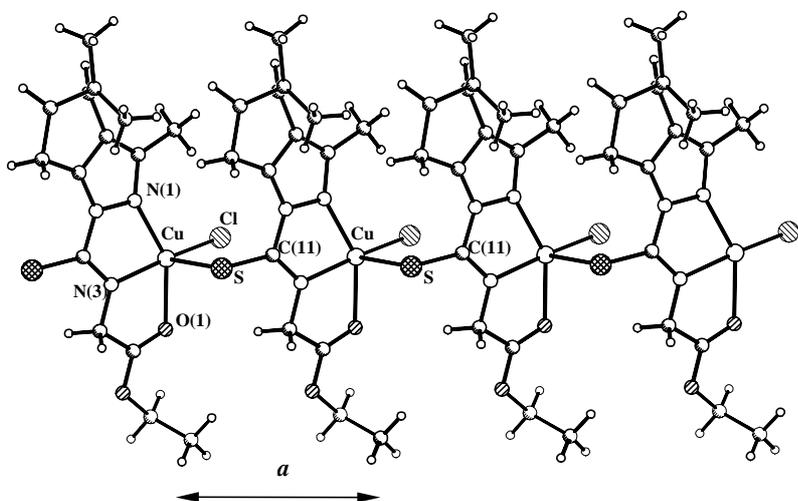


Рис. 8. Структура соединения  $[\text{CuL}^{11}\text{Cl}]_n$  (XXI)

выполняет функцию тетрадентатного циклически-мостикового лиганда, что приводит к формированию полиспинновой системы из ионов  $\text{Cu}(\text{II})$ .

Значения  $\mu_{\text{эфф}}$  комплексов XX и XXI, равные при 300 К 1,79 и 1,88 М.Б., соответствуют конфигурации  $d^9$ . Значения  $\mu_{\text{эфф}}$  в интервале температур 78–300 К не зависят от температуры, что указывает на отсутствие заметных обменных взаимодействий между неспаренными электронами ионов  $\text{Cu}(\text{II})$ . С учетом данных РСА отсутствие заметных обменных взаимодействий между неспаренными электронами ионов  $\text{Cu}(\text{II})$  в полиспинновом комплексе  $[\text{CuL}^{11}\text{Cl}]_n$  можно объяснить неэффективностью обменного канала  $\text{SCN}$ , соединяющего эти ионы.

Большую перспективу имеет синтез координационных соединений на основе хиральных терпеновых лигандов, обладающих макроциклической топологией гетероатомов. К числу таких лигандов относится макроциклическое диоксатетраазапроизводное (+)-3-карена  $\text{L}^{12}$  [31]. Этот реагент

взаимодействует с  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в изопропиловом спирте с образованием соединения  $[\text{CoL}^{12}\text{Cl}]_3[\text{CoCl}_4]\text{Cl}$  (XXII) синего цвета [47]. По данным РСА ионная структура соединения XXII построена из комплексных катионов  $[\text{CoL}^{12}\text{Cl}]^+$ , внешне-сферных тетраэдрических комплексных анионов  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  и ионов  $\text{Cl}^-$ . В структуре катиона  $[\text{CoL}^{12}\text{Cl}]^+$  координационный полиэдр атома Co — квадратная пирамида. Четыре атома N тетрадентатного циклообразующего лиганда  $\text{L}^{12}$  образуют основание пирамиды, а в вершине пирамиды расположен атом Cl. Атом Co выходит из плоскости четырех атомов N на 0,88 Å. Для трех пятичленных хелатных циклов  $\text{CoN}_2\text{C}_2$  имеет место конформация близкая к искаженному конверту. Шестичленный хелатный цикл  $\text{CoN}_2\text{O}_2\text{C}$  имеет конформацию ванны. Величина  $\mu_{\text{эфф}}$  для XXII при 300 К равна 4,55 М.Б., что соответствует высокоспинной конфигурации  $d^7$ .

Макроцикл  $\text{L}^{12}$  взаимодействует с  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  с образованием диамагнитного продукта  $[\text{NiL}^{12}](\text{NO}_3)_2$  (XXIII) желтого цвета. По-видимому, XXIII имеет координационный узел  $\text{NiN}_4$ , симметрия которого близка плоско-квадратной.

### Заключение

Полученные данные подтверждают перспективность исследований по синтезу новых хиральных реагентов — потенциальных лигандов, в особенности полидентатных, путем химической модификации природных терпенов, а также работ, связанных с получением и исследованием свойств оптически активных координационных соедине-

ний 3d-переходных металлов на основе этих реагентов. Синтез таких новых веществ и изучение их физико-химических свойств служат еще одним подтверждением пророческого высказывания Козьмы Прутова «И терпентин на что-нибудь полезен!».

\* \* \*

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 01-03-32374, 04-03-32147, 03-03-32096), СО РАН (интеграционный грант № 40 2003—2005 гг.), ОХНМ РАН (программа 4.7.5.), конкурсного центра фундаментального естествознания при Санкт-Петербургском университете (проект № E02-5.0-42).

#### ЛИТЕРАТУРА

- Уильямс Д. Металлы жизни. М.: Мир, 1975, 236 с.
- Ионы металлов в биологических системах. Ред. Х.М. Зигель. М.: Мир, 1982, 168 с.
- Яцимирский К.Б. Введение в бионеорганическую химию. Киев: Наукова думка, 1976, 144 с.
- Хьюз М. Неорганическая химия биологических процессов. М.: Мир, 1983, 414 с.
- Кнорре Д.Г., Мызина С.Д. Биологическая химия. М.: Высшая школа, 2000, 479 с.
- Kolodziej A.F. In: *Progr. Inorg. Chem.*, 1994, v. 41, p. 493.
- Яцимирский К.Б. Ж. Всес. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева, 1976, т. 21, № 6, с. 605.
- Avalos M., Babiano R., Cintas P. e.a. *Chem. Commun.*, 2000, № 11, p. 887.
- Rouchi A.M. *Chem. Eng. News*, 2000, v. 80, № 23, p. 43.
- Жданов Ю.А., Алексеев Ю.Е. *Успехи химии*, 2002, т. 71, № 11, с. 1090.
- Несмеянов А.Н. Начала органической химии. М.: Химия, 1970, кн. 2, с. 639.
- Семенов А.А. Очерк химии природных соединений. Новосибирск: Наука, 2000, 664 с.
- Von Zelewsky A., Mamula O. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2000, № 3, p. 219.
- Mamula O., Von Zelewsky A. *Coord. Chem. Rev.*, 2003, v. 242, p. 87.
- Ткачев А.В. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*, 1998, т. 42, № 1—2, с. 42.
- Ткачев А.В., Руквишиников А.В., Гатилов Ю.В., Багрянская И.Ю. *Ж. орган. химии*, 1990, т. 26, № 8, с. 1693.
- Tkachev A.V., Denisov A.Yu., Rukavishnikov A.V. e. a. *Austral. J. Chem.*, 1992, v. 45, № 6, p. 1077.
- Petukhov P.A., Tkachev A.V. *Tetrahedron*, 1997, v. 53, № 28, p. 9761.
- Руквишиников А.В., Ткачев А.В., Володарский Л.Б., Пентегова В.А. *Ж. орган. химии*, 1989, т. 25, № 8, с. 1665.
- Petukhov P.A., Denisov A.Yu., Tkachev A.V. *Tetrahedron*, 1997, v. 53, № 7, p. 2527.
- Bakunov S.A., Denisov A.Yu., Tkachev A.V. *Ibid.*, 1995, v. 51, № 31, p. 8565.
- Markova Y.V., Tkachev A.V. *Mendeleev Commun.*, 2000, v. 10, № 4, p. 146.
- Petukhov P.A., Tkachev A.V. *Tetrahedron*, 1997, v. 53, № 7, p. 2535.
- Tkachev A.V., Rukavishnikov A.V. *Mendeleev Commun.*, 1992, v. 2, № 4, p. 161.
- Popov S.A., Denisov A.Yu., Gatilov Y.V. e. a. *Tetrahedron: Asymmetry*, 1994, v. 5, № 3, p. 479.
- Popov S.A., Tkachev A.V. *Mendeleev Commun.*, 1997, v. 7, № 4, p. 139.
- Popov S.A., Shakirov M.M., Tkachev A.V., De Kimpe N. *Tetrahedron*, 1997, v. 53, № 52, p. 17735.
- Popov S.A., Gatilov Y.V., Rybalova T.V. e.a. *Tetrahedron: Asymmetry*, 2001, v. 12, № 20, p. 2875.
- Ткачев А.В., Попов С.А. *Ж. орган. химии*, 1997, т. 33, № 5, с. 660.
- Петухов П.А., Бизяев С.Н., Ткачев А.В. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2001, № 11, с. 2013.
- Petukhov P.A., Bagryanskaya I.Y., Gatilov Y.V., Tkachev A.V. *Mendeleev Commun.*, 2000, v. 10, № 6, p. 209.
- Tkachev A.V., Petukhov P.A., Konchenko S.N. e.a. *Tetrahedron: Asymmetry*, 1995, v. 6, № 1, p. 115.
- Ларионов С.В., Мячина Л.И., Романенко Г.В. и др. *Коорд. химия*, 2001, т. 27, № 6, с. 455.
- Ларионов С.В., Савельева З.А., Романенко Г.В. и др. Там же, 2002, т. 28, № 11, с. 832.
- Мячина Л.И., Ткачев А.В., Романенко Г.В. и др. Там же, 2003, т. 29, № 8, с. 611.
- Ларионов С.В., Мячина Л.И., Ткачев А.В. и др. Там же, 2002, т. 28, № 12, с. 909.
- Ларионов С.В., Кириченко В.Н., Стеценко А.И. и др. *Ж. неорг. химии*, 1983, т. 28, № 2, с. 411.
- Кириченко В.Н., Ларионов С.В., Михайлов И.А. и др. Там же, 1984, т. 29, № 11, с. 2835.
- Ткачев А.В., Савельева З.А., Рыбалова Т.В. и др. *Коорд. химия*, 2001, т. 27, № 12, с. 923.
- Melnik M. *Coord. Chem. Rev.*, 1982, v. 42, № 2, p. 259.
- Chandramouli G.V.R., Kundu T.K., Manoharan R.T. *Austral. J. Chem.*, 2003, v. 56, № 12, p. 1239.
- Ларионов С.В., Савельева З.А., Глинская Л.А. и др. *Ж. неорг. химии*, 2005, т. 50 (в печати).
- Ларионов С.В., Мячина Л.И., Глинская Л.А. и др. *Коорд. химия*, 2003, т. 29, № 11, с. 857.
- Ларионов С.В., Мячина Л.И., Савельева З.А. и др. Там же, 2004, т. 30, № 12.
- Савельева З.А., Попов С.А., Глинская Л.А. и др. Там же, 2004, т. 30, № 2, с. 125.
- Савельева З.А., Попов С.А., Глинская Л.А. и др. Там же, 2003, т. 29, № 6, с. 403.
- Ларионов С.В., Мячина Л.И., Клевцова Р.Ф. и др. *Докл. АН*, 2004, т. 397, № 2, с. 214.