

П'ЯТИЧЛЕННІ С-ГЕТЕРИЛНІТРОНИ В РЕАКЦІЯХ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ З d-МЕТАЛАМИ ТА УРАНІЛ-ІОНОМ

Хоменко Д.М., Дорошук Р.О., Лампека Р.Д.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
rdoroschuk@univ.kiev.ua

Ізоксазолідинові системи є вихідними для синтезу різноманітних органічних сполук, зокрема 1,3-аміноспиртів та α -ненасичених кетонів. Вихідними речовинами для синтезу ізоксазолідинових систем є нітрони, які вступають в реакції 1,3-диполярного циклоприєднання з дизаміщеними олефінами. Однак такі реакції відбуваються з утворенням суміші регіо- та стереоізомерів і їх розділення є досить складним та трудомістким процесом. Одним із шляхів вирішення цієї проблеми може бути проведення реакцій 1,3-диполярного циклоприєднання на матриці металу, що обумовлює необхідність детального вивчення координаційних сполук нітронів. Наявність високої електронної густини на атомі кисню нітронної групи сприяє координації нітронів до центрального атому. Перспективним в цьому напрямку вбачається дослідження координаційно-хімічної поведінки п'ятичленних С гетерилнітронів, координаційна хімія яких, на відміну від їх шестичленних аналогів, практично не вивчена.

У роботі синтезовано нові ліганди С-2-тіофен-N-метилнітрон (2NT) та С-2-фуран-N-метилнітрон (2NF) і досліджено їх будову методами ЯМР (^1H) та ІЧ-спектроскопії.

На основі С-2-тіофен-N-метилнітрон синтезовано і виділено в кристалічному стані координаційні сполуки з Ba^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Pd^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , UO_2^{2+} . Комплекси 2NT з діамангітними металами було досліджено методом ПМР-спектроскопії. Крім того, всі комплекси досліджувалися методом ІЧ-спектроскопії.

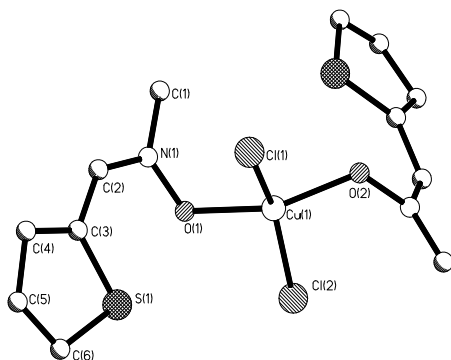


Рис. Молекулярна будова комплексу $\text{Cu}(\text{2NT})_2\text{Cl}_2$

По зсуву характеристичних частот, а саме, $\nu(\text{N-O})$ на $10\text{-}30\text{ см}^{-1}$ в низькочастотну область, $\nu(\text{C=N})$ на $30\text{-}55\text{ см}^{-1}$ у високочастотну область запропоновано координацію ліганду через атом кисню нітронної групи. Комплекс $\text{Cu}(\text{2NT})_2\text{Cl}_2$ було досліджено методом ЕПР-спектроскопії. В області паралельної орієнтації спостерігається розділення НТС від ядра купруму, що свідчить про відсутність значних обмінних взаємодій між іонами купруму. Проте лінії паралельної орієнтації не еквівалентні і їх кількість значно перевищує 4. Такі спектри коректно інтерпретувати неможливо, вони можуть виникати при наявності в елементарній комірці по різному орієнтованих координаційних полієдрів міді. Склад і будову комплексу було визначено за методом повного РСА (рис.).

На основі 2NF було синтезовано і виділено в кристалічному стані координаційні сполуки з Ba^{2+} , Mn^{2+} , Pd^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , UO_2^{2+} . Як і в попередньому випадку, в ІЧ-спектрах спостерігається зсув частот $\nu(\text{N-O})$ і $\nu(\text{C=N})$, відповідно, у низькочастотну та високочастотну області. За даними ІЧ- та ПМР-спектроскопії координація 2NF відбувається через атом кисню нітронної групи.