

На правах рукописи

Кварталов Владимир Борисович

**СИНТЕЗ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
s- и d-МЕТАЛЛОВ С ЗАМЕЩЕННЫМИ АЗАКРАУН-ЭФИРАМИ**

Специальность 1.3.20 –  
«Кристаллография, физика кристаллов»

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва – 2023

Работа выполнена на кафедре общей и неорганической химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский университет дружбы народов» (РУДН) и в лаборатории роста тонких пленок и неорганических наноструктур Института кристаллографии им. А.В. Шубникова Федерального государственного учреждения «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук».

**Научные  
руководители:**

к.х.н. **Колядина Н.М.**

д.ф.-м.н **Каневский В.М.**

**Официальные  
оппоненты:**

**Вацадзе Сергей Зурабович**, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией супрамолекулярной химии Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук.

**Селектор София Львовна**, доктор химических наук, доцент, заведующий лабораторией физической химии супрамолекулярных систем Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук.

**Ведущая  
организация:**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Защита состоится «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2023 г. в \_\_\_ часов \_\_\_ минут на заседании диссертационного совета 24.1.245.01 при ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН по адресу: 119333, г. Москва, Ленинский пр., д. 59, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН: [www.kif.ras.ru](http://www.kif.ras.ru)

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2023 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета 24.1.245.01

кандидат физико-математических наук

К.В. Фролов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы диссертационной работы.** Азакраун-эфиры представляют собой циклические соединения, содержащие эфирные атомы кислорода, связанные с органическими  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  спейсерами, в макроцикле которых один или несколько атомов кислорода замещены атомами азота. Краун-эфиры и соединения на их основе представляют собой важные объекты фундаментальных исследований современной координационной и супрамолекулярной химии. Их способность вступать в нековалентные взаимодействия с ионами металлов и образовывать с ними устойчивые комплексные соединения определила их широкое практическое применение. С середины XX века краун-эфиры и их аза-аналоги используются для селективного разделения катионов металлов из различных растворителей, а также для переноса катионов из одной фазы в другую. В настоящее время такие соединения активно используются в светочувствительных системах в качестве молекулярных и ионных переключателей (молекулярные машины), в том числе для мониторинга окружающей среды, при создании контрастных реагентов для магнитно-резонансной томографии, для синтеза молекулярных устройств, в медицине и экологии [1-4].

Несмотря на достаточно большое количество работ в области синтеза и характеристики азакраун-эфиров и их координационных соединений, лишь небольшое количество работ посвящено изучению структурных особенностей кристаллических комплексных соединений на основе азакраун-эфиров, а также зависимости селективности к катионам металлов от заместителей, встраиваемых в молекулу аза-14-краун-4-эфира.

Таким образом, синтез поли- и монокристаллов новых представителей азакраун-эфиров на основе биологически активных *d*-металлов и их комплексные исследования открывают перспективы молекулярного дизайна на основе эффектов предорганизации молекул лиганда для координационного взаимодействия, молекулярной самосборки и настраиваемой селективности к катионам металлов за счет введения в молекулу лиганда координационно активных фрагментов, формирующих жесткий молекулярный каркас.

**Цель настоящей работы** – синтез и комплексная диагностика новых координационных соединений солей кобальта, никеля, меди, цинка и ртути с известными, а также вновь полученными аза-14-краун-4-эфирами с различными функциональными группами; установление связи между их химическим составом и кристаллической структурой.

Для достижения цели работы были поставлены следующие **задачи**:

1. Разработать методики получения и синтезировать кристаллы аза-14-краун-4-эфира с биспидиновой (ДАБЦН) субъединицей, модифицировать методики получения аза-14-краун-4-эфиров с фенилпиридиновой, триазиновой, пиперидоновой и этоксикарбонил замещённой пиперидоновой субъединицами;
2. Изучить комплексообразование солей металлов  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и азкараун-эфиров в растворах, установить их состав, определить константы устойчивости;
3. Определить методы синтеза и оптимальные условия кристаллизации 24 координационных соединений солей  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Zn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Hg}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$   $\text{Li}^{\text{I}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{II}}$  с полученными аза-14-краун-4-эфирами. Комплексом физико-химических методов уточнить их состав.
4. Получить в виде монокристаллов шесть комплексных соединений *d*-металлов (Ni, Co, Cu, Zn, Hg) с замещёнными азкараун-эфирами и методом рентгеноструктурного анализа изучить их строение. Установить способ координации лигандов, определить конформации циклов, участвующих в процессе комплексообразования. Выявить закономерности и особенности кристаллической структуры комплексов в зависимости от субъединицы лиганда и катиона металла.
5. Установить взаимосвязь между молекулярным строением, особенностями роста и структурой кристаллов.

#### **Научная новизна:**

1. Впервые по модифицированной методике конденсации незамещённого  $\gamma$ -пиперидоноазакраун-эфира с  $\alpha$ -пиридинальдегидом в присутствии ацетата аммония олучено в кристаллическом состоянии новое макроциклическое соединение 23,25-ди(2-пиридинил)-8,11,14-триокса-24,27-дизапентацикло[19.5.1.1<sup>22,26</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>15,20</sup>]октакоза-2,4,6,15 (20),16,18-гексаен-28-он – соединение V, в составе комплекса –  $L^5$ ;

2. Определены и отработаны эффективные методы синтеза четырёх производных аза-14-краун-4-эфира, включающих триазиновую, фенилпиридиновую, пиперидоновую и этоксикарбонил-пиперидоновую субъединицы:

1) 8,11,14-триокса-22,24,25-триазатетрацикло[19.3.1.0<sup>2,7</sup>.0<sup>15,20</sup>]пента-коса-2,4,6,15(20),16,18-гексаен-23-тион – соединение I, в составе комплекса –  $L^1$ ;

2) 23-фенил-8,11,14-триокса-25-азатетрацикло[19.3.0<sup>2,7</sup>.0<sup>15,20</sup>]пентакоса-1(25)

,2,4,6,15(20), 16,18,21,23-нонаен – соединение II, в составе комплекса –  $L^2$ ;

3) этиловый эфир 23-оксо-8,11,14-триокса-25-азатетрацикло [19.3.1.0<sup>2,7</sup>.0<sup>15,20</sup>]пентакоса-2,4,6,15(20),16,18-гексаен-22-карбоновой кислоты – соединение III, в составе комплекса –  $L^3$ ;

4) 8,11,14-триокса-25-азатетрацикло[19.3.1.0<sup>2,7</sup>.0<sup>15,20</sup>]пентакоса-2,4,6,15(20),16,18-гексаен-23-он – соединение IV, в составе комплекса –  $L^4$ . Соединение IV впервые выделено в монокристаллическом состоянии.

3. Впервые в кристаллическом состоянии выделено 24 новых координационных соединения с солями  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Li^+$ ,  $Mn^{2+}$  с замещенными аза-14-краун-4-эфирами I-V и охарактеризованы совокупностью физико-химических методов (электронная спектроскопия поглощения, ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия, элементный анализ).

4. Впервые выращены в виде монокристаллов пять новых координационных соединений солей  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$  с замещенными аза-14-краун-4-эфирами V и одно соединение соли  $Ni^{2+}$  с замещенным аза-14-краун-4-эфиром III. Впервые определена их кристаллическая структура, установлены способ координации, тип координационных полиэдров металлов и дентатность лигандов.

**Практическая значимость.** Определенные и отработанные в диссертационной работе методики синтеза кристаллов могут быть использованы для получения родственных им макроциклических соединений с другими заместителями. Синтезированные образцы могут быть использованы для изучения их высокой биологической, антибактериальной и цитотоксической активности. Новая структурная информация об изученных монокристаллах депонирована в

международную базу данных кристаллических структур (ICSD/CCDC). Полученные результаты работы расширяют имеющиеся представления о методах синтеза и структурных особенностях азкараун-эфиров и комплексных соединений с ними и могут быть использованы научными коллективами для совершенствования методики направленного синтеза целевых молекул с заданными свойствами, а также для развития фундаментальных исследований данного класса соединений.

**На защиту выносятся следующие результаты и положения:**

1. С помощью отработанных в диссертационной работе оригинальных методик синтеза возможно получение в кристаллическом состоянии: аза-14-краун-4-эфира с биспидин-9-оной субъединицей.
2. В подобранных в работе оптимальных условиях кристаллизации 24 координационных соединений солей  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{I}}$ ,  $\text{Zn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Hg}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$   $\text{Li}^{\text{I}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{II}}$  с полученными замещенными аза-14-краун-4-эфирами возможно получение в виде монокристаллов 5 новых комплексных соединений с аза-14-краун-4-эфиром, содержащим биспидиновую субъединицу, с солями кобальта, цинка, никеля, меди, ртути и нового комплексного соединения никеля с аза-14-краун-4-эфиром, содержащим этоксикарбонил замещенную  $\gamma$ -пиперидоновую субъединицу.
3. Атомное строение новых комплексных соединений солей  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Zn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Hg}^{\text{II}}$  с аза-14-краун-4-эфиром, содержащим биспидин-9-оную субъединицу. Атомы катионов не входят в краун-эфирную полость и в структуре комплекса имеют различное координационное окружение. В зависимости от сорта катионов  $d$ -металла азамакроцикл может входить в состав комплекса в качестве N,N,N,N-тетра-дендатно-хелатного лиганда для  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$  и  $\text{Ni}^{\text{II}}$  или в качестве N,N,N-тридендатно-хелатного для  $\text{Zn}^{\text{II}}$  и  $\text{Hg}^{\text{II}}$ .
4. Атомное строение нового комплексного соединения никеля с аза-14-краун-4-эфиром, содержащим этоксикарбонил замещенную  $\gamma$ -пиперидоновую субъединицу. Атомы азота комплексного соединения не участвуют в координации атомов никеля. В структуре кристалла присутствуют две независимые позиции атомов никеля, в окружении

каждого участвуют по шесть атомов кислорода. Молекула выступает в роли бидентатного лиганда.

**Личный вклад диссертанта.** Основа данной работы – модификация методик синтеза новых и известных аза-14-краун-4-эфиров с различными заместителями, а также синтез новых координационных соединений с солями *s*- и *d*-металлов, включая трудоемкий процесс подбора параметров и выращивания монокристаллических образцов – выполнена непосредственно автором в Институте кристаллографии им. А. В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН и частично на кафедре общей и неорганической химии Российского университета дружбы народов. Подтверждение индивидуальности всех вновь полученных соединений набором физико-химических методов, таких как ИК-, ЯМР-, масс-спектроскопия, элементный анализ, электронная спектроскопия поглощения (ЭСП) выполнено при участии автора. Рентгеноструктурные исследования координационных соединений солей металлов, выполнены в ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, ИОНХ РАН и НИЦ «Курчатовский институт» при участии автора.

Постановка фундаментальной задачи и выработка основных подходов к её решению осуществлялись научным руководителем к.х.н. Колядиной Н.М. и научным консультантом д.ф.-м.н. Каневским В.М. Обсуждение полученных результатов проводилось совместно с соавторами научных публикаций.

**Публикации по теме диссертации.** Основные результаты работы опубликованы в 6 статьях (ВАК Министерства науки и высшего образования РФ) в реферируемых научных журналах и в 12 тезисах докладов на российских и международных конференциях.

**Апробация работы.** Результаты исследований представлены на различных Отечественных и международных научных конференциях:

XLIV Всероссийская конференция по проблемам математики, информатики, физики и химии (Москва 2008), XLV Всероссийская конференция по проблемам математики, информатики, физики и химии, (Москва 2009), XLVI Всероссийская конференция по проблемам математики, информатики, физики и химии, (Москва 2010), Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи «Неорганические соединения и функциональные материалы» (Казань,

2010), XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011), V Международная конференция по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов, посвященной 290-летию основания Российской академии наук (Туапсе 2014), III Всероссийская научная конференция с международным участием «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва 2014), IV Международная конференция «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела» (Туапсе 2015), VI Международная конференция по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов (Туапсе 2016), IV международная научная конференция «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва 2017), V Международная конференция «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела» (Туапсе 2016), IX Национальная кристаллохимическая конференция (Суздаль 2018).

Работа удостоена Первой премии на конкурсе научных работ ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в 2022 году.

**Достоверность представленных в работе результатов** подтверждается использованием комплекса высокоточного современного экспериментального оборудования, методов расчета и программного обеспечения, а также наличием публикаций в ведущих рецензируемых научных изданиях и докладами на различных тематических конференциях.

**Структура и объём диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, основных результатов и выводов, списка основных публикаций по теме диссертации из 18 наименований и списка литературы из 129 наименований. Общий объём диссертации – 120 страниц, включая 57 рисунков и 32 таблицы и 3 приложений.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** изложена актуальность проведённых исследований, цель диссертационной работы, её научная новизна и практическая значимость. Представлены сведения о публикациях и апробации работы, сформулированы положения, выносимые на защиту, приведена структура диссертации.

**В первой главе (литературный обзор)** рассматриваются общие сведения о краун-соединениях, история их открытия, роли краун-содержащих ионофоров в биологических процессах. Освещены



особенности строения этих соединений, а также процесс образования координационных соединений с различными группами металлов. Приведены примеры молекулярных ансамблей на основе краун-эфиров, предорганизованных для координационного взаимодействия, рассмотрены их типы, классификация, методы получения и описаны известные способы координации.

Изложены данные о химических свойствах и особенностях координационного взаимодействия солей *s*- и *d*-металлов с азакраун-эфирами, чье строение наиболее близко к объектам исследования диссертации. Рассмотрены условия протекания реакций, обусловлен выбор заместителей, наиболее предорганизовывающих данные молекулы для координационного взаимодействия. Особое внимание уделено соединению 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан (ДАБЦН, биспидин), структура которого представляет собой жесткий каркас, хорошо адаптированный для реакций комплексообразования с катионами металлов, использованных в диссертации.

В результате анализа литературных данных показано, что синтез производных макроциклических азакраун-эфиров, содержащих в своем составе различные функциональные группы и комплексные соединения с ними представляют значительный интерес для современных исследователей. Это обусловлено их селективностью по отношению к катионам металлов, а также пригодностью данных соединений к использованию в качестве молекулярных переключателей, химических сенсоров и лекарственных препаратов. Отдельный интерес представляют собой системы, пригодные к так называемой молекулярной настройке. Стоит отметить, что работы, посвященные комплексообразованию макроциклов, объединяющих азакраун-эфирный и 3,7-диазабицикло[3.3.1] нонановый фрагменты в рамках одной молекулы, в литературе отсутствуют.

**Во второй главе (экспериментальная часть)** приведены использованные в настоящей работе (в том числе модифицированные автором) методики синтеза 14-азакраун-4-эфиров соединений I-V. В общей сложности получено 24 новых комплексных соединения (таблица 1), индивидуальность которых подтверждена методами ЭСП- и ИК-спектроскопии, элементного анализа.

**Таблица 1.** Комплексные соединения аза-14-краун-4 эфиров с различными структурными субъединицами. Обозначения: м – монокристалл, п – поликристалл.

<i>Me</i>	Субъ-ед.	I. Тио-триазин	II. Фенил-пиридин	III. Карбэтоксипиперидон	IV. Пиперидон незамещ.	V. Биспидин-9-он
	Ани-он					
Ni <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>				п	
Ni <sup>2+</sup>	Br <sup>-</sup>	п				
Ni <sup>2+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>			м		
Ni <sup>2+</sup>	ClO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>					м
Cu <sup>+</sup>	Br <sup>-</sup>	п			п	
Cu <sup>2+</sup>	ClO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>				п	м
Cu <sup>2+</sup>	Br <sup>-</sup>			п, п	п	
Cu <sup>2+</sup>	Ac <sup>-</sup>	п				
Cu <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>		п			
Co <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>		п	п		м
Co <sup>2+</sup>	Br <sup>-</sup>			п	п	
Fe <sup>3+</sup>	Cl <sup>-</sup>			п		
Li <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		п			
Zn <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	п				м
Mn <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	п				
Hg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>					м

Подробно описан процесс их синтеза, который начинается с реакции получения диальдегида I\*. Следующим этапом было получение макроциклических аза-14-краун-4-эфиров с триазиновым или биспидиновым фрагментами, служащих исходными соединениями для получения целевых краун-эфиров (соединения II, III, V) по модифицированной методике Петренко-Критченко (в случае получения ароматического азакраун-эфира исходным компонентом является дикетон). Соединение V получено впервые.

В работе изучено комплексобразование солей металлов Li<sup>+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> и азакраун-эфиров в растворах, установлен их состав и определены константы устойчивости. Описан синтез кристаллических координационных соединений солей металлов Co<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Li<sup>+</sup>, Mn<sup>2+</sup> с вышеуказанными азакраун-эфирами. Кристаллы комплексных соединений получены по методике совместной кристаллизации при сливании разогретых до температуры кипения растворов солей металлов и соответствующих азакраун-макроциклов в органических растворителях (спирт, хлороформ, ацетон) в соотношениях *Me:L* = 2:1, 1:1, 1:2. Концентрирование маточных растворов проходило при медленном остывании реакционной смеси до комнатной температуры

и испарении растворителя. Кристаллизация целевых координационных соединений происходила в течение нескольких суток при температуре 7° С. Затем кристаллы комплексных соединений фильтровали и высушивали до постоянной массы. Из полученных образцов были отобраны наиболее качественные кристаллы, пригодные для рентгеноструктурных исследований. Выходы полученных комплексных соединений составили 14–80%.

Также во второй главе кратко описаны экспериментальные методы и научное оборудование, использованное для характеристики полученных образцов. Комплекс современных физико-химических методов анализа, задействованных в настоящей работе, включает химический анализ (анализатор элементного состава EuroEA Elemental Analyser), спектроскопию поглощения в видимой и УФ областях (спектрометр Cary 50), ИК-спектроскопию (ИК-Фурье-спектрометры InfracumFT-801, Varian Excalibur HE 3100, спектрофотометре Specord IR-75), термогравиметрию (дериватографы SDT Q-600, Q-1500D), ЯМР-спектроскопию (спектрометр Bruker WP-400), масс-спектрометрию (хромато-масс спектрометре Agilent 1100 SERIES с детекторами DAD, ELSD, LC/MSD), рентгенофлуоресцентный анализ и монокристалльные рентгеновский анализ (Xcalibur S/Eos S2, XtaLAB Synergy-DW, Bruker SMART APEX II). Исследования проведены на современных высокоточных приборах ЦПК ИК РАН, ЦКП ИОНХ РАН, РУДН и НИЦ «Курчатовский институт». Стоит отметить, что в каждом конкретном случае список методик, задействованных в исследовании, скорректирован в зависимости от типа образца и поставленной задачи.

**В третьей главе** описаны результаты синтеза и исследования строения азакраун-содержащих макроциклических лигандов с различными функциональными субъединицами. Рассмотрена последовательность химических превращений, приводящих к образованию сложных макроциклов, содержащих различные функциональные группы, приводятся механизмы реакций. Исходными соединениями в данной цепи превращений являлись нециклические диальдегид *A* (2,2'-((оксибис(этан-2,1-диил))бис(окси)добензальдегид) и дикетон *B* (1,1'(((оксибис(этан-2,1-диил)) бис(2,1-фенилен)диэтанон), содержащие эфирный фрагмент.

**Триазиносодержащий азакраун-эфир (соединение I)** получен трехкомпонентной конденсацией диальдегида A с тиомочевинной и ацетатом аммония (ион аммония выступает в качестве темплатного катиона для предрасположения молекулы диальдегида к замыканию цикла) с выходом 85% (рис. 1).

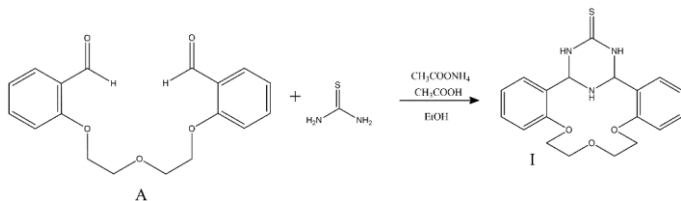


Рис. 1. Синтез азакраун-эфира I.

Строение данного азакраун-эфира охарактеризовано методами масс-спектрометрии, ИК- и ЯМР  $^1\text{H}$  – спектроскопии. Согласуется с литературными данными [5].

**Азакраун-эфир, содержащий арил-замещенный пиридиновый фрагмент (соединение II)** синтезирован в результате взаимодействия дикетона B и бензальдегида в уксусной кислоте при  $80^\circ\text{C}$ . Реакция протекает по механизму альдольно-кратонового типа с последующим присоединением аммиака (по Михаэлю) и ароматизацией в условиях реакции (рис. 2). Стоит отметить, что введение в реакцию в этих же условиях в качестве второй карбонильной компоненты  $\alpha$ -пиридинальдегида или формальдегида с целью получения азакраунфана с ароматическим пиридиновым фрагментом приводит к трудно разделяемой смеси веществ.

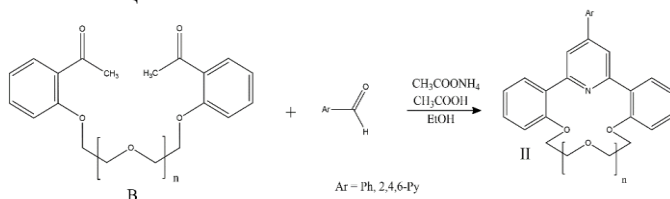


Рис. 2. Схема синтеза азакраун-эфира II.

Азакраун-эфир II выделяется на хроматографической колонке (силикагель,  $d = 2\text{ см}$ ,  $l = 30\text{ см}$ ; элюент – этилацетат) с выходом 42%. Состав и строение данного соединения подтверждены данными ИК, масс-, ЯМР  $\text{H}$ -спектроскопии, изучена способность к комплексообразованию в растворе методом ЭСП. Электронные спектры поглощения молекулы II демонстрируют ярко выраженный максимум в

области 248 нм. Титрование кислотами приводит к батохромному сдвигу полосы от 248 нм до 293 нм. К сожалению, выделить в кристаллическом состоянии, пригодном для рентгеноструктурных исследований, этот лиганд не удалось.

**Азакраун-эфир с  $\gamma$ -пиперидиновой субъединицей (соединение III)** синтезирован в процессе трехкомпонентной конденсации диальдегида А с ацетоуксусным эфиром в присутствии ацетата аммония (рис. 3). Ион аммония, как и в предыдущих случаях, обеспечивает темплатную координацию молекулы диальдегида.

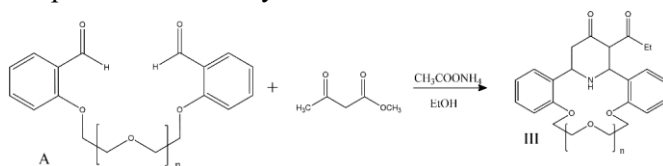


Рис. 3. Схема синтеза азакраун-эфира III.

Данная домино-реакция проходила в спирте при комнатной температуре при перемешивании в течение 36 часов. В результате с выходом 75.8% образовывался бис(бензо)аза-14-краун-4-эфир, с замещенной  $\gamma$ -пиперидиновой субъединицей III. Вещество охарактеризовано методом элементного анализа, масс-спектрометрии ЯМР Н- и ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах соединения III узкая полоса валентных колебаний средней интенсивности  $\nu_{NH}$  находится в области 3315-3325  $cm^{-1}$ , а  $\nu_{C=O}$  пиперидинового фрагмента в области 1710-1690  $cm^{-1}$ .

На следующем этапе получен **незамещенный симметричный бис(бензо)азакраун-эфир, содержащий  $\gamma$ -пиперидиновую субъединицу (соединение IV)**. Для этого проведён кислый гидролиз молекулы III приводящий к целевому лиганду IV с высоким итоговым выходом (70%) (рис. 4).

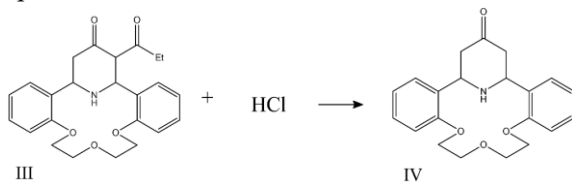


Рис. 4. Схема синтеза азакраун-эфира IV.

Физические и спектральные характеристики полученного соединения совпадают с литературными данными [6,7]. Несмотря на то, что азакраун-эфир IV являлся промежуточным соединением для последующей

конденсации целевого биспидиноазакраун-эфира V, его перекристаллизация из смеси хлороформ-ацетон (1:1) в присутствии ионов  $\text{Ca}^{2+}$  привела к получению монокристаллических образцов, что позволило впервые провести рентгеноструктурный анализ данного азакраун-эфира. Соединение IV представляет собой 14-членный



Рис. 5. Структура молекулы IV.

азакраунфан. Структура кристалла расшифрована в рамках пр. гр.  $\text{Cmc}2_1$ . Геометрия молекулы (рис. 5) полностью согласуется с предположением, сделанным на основе данных ИК-, масс-спектрологии и элементного анализа.

По данным PCA через атомы N1, O2 и O3 проходит плоскость отражения. Двугранный угол между плоскостями бензольных колец равен  $60.77^\circ$ . Размер внутренней краун-эфирной полости, оцененный как удвоенное среднее расстояние между циклическими *n*-электронодонорными гетероатомами и центроидом тетрагона  $\text{N1O1O2O1'}$ , составляет  $4.015 \text{ \AA}$ , что согласуется с литературными рентгеновскими данными о других макроциклических краун-эфирных соединениях [8]. Образование внутримолекулярных водородных «вилочковых» связей обуславливает отклонение донорных атомов N1, O1, O2 и O1' от плоскостного расположения. Пиперидиновое кольцо принимает идеальную конформацию «кресла», характеризующуюся торсионным углом  $53.62^\circ$ .

Образование *биспидин-замещенного азакраун-эфира (соединение V)* стало финальной стадией каскадных превращений – взаимодействие симметричного азакраун-эфира IV с  $\alpha$ -пиперидинальдегидом в присутствии ацетата аммония (рис. 6).

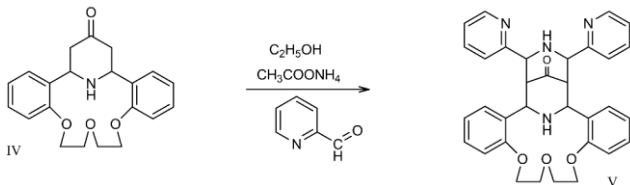


Рис 6. Схема синтеза азакраун-эфира V.

Реакция протекает в течение 7 суток при комнатной температуре в спирте и атмосфере аргона. В результате конденсации, с выходом 14.2%, образуется жесткая структурная субъединица – дипиридилзамещенный

3,7-диазабизикло[3.3.1]нонан-9-он (ДАБЦН, биспидин), сопряженная по атому азота с краун-эфирным фрагментом. Данное соединение получено впервые, его состав и строение были охарактеризованы методами масс-, ИК-, ЯМР Н- спектроскопии. Наличие краун-эфирного фрагмента повышает вероятность катионного комплексообразования, а введение дополнительных  $\alpha$ -пиридилных радикалов обеспечивает дополнительное хелатирование катиона металла. Электронные спектры поглощения растворов соединения V характеризуются максимумами в ультрафиолетовой области ( $\lambda_1=265$  нм,  $\lambda_2= 271$ нм). По результатам титрования рассчитана константа основности, которая составила  $pKb=5.50\pm 0.24$ . К сожалению, получить монокристалл высокого качества, необходимый для рентгеноструктурного анализа, не удалось.

Полученные соединения I–V представляют собой новый класс лигандов, имеющих близкий размер краун-эфирной полости (~4 Å) согласно данным РСА. Наличие нескольких электродонорных центров – от 3 до 5-ти атомов кислорода, серы (соединение I) и азота (соединения II–V) – является особенностью лигандов I–V и подразумевает большое число вариантов координации ионов металлов.

Серия соединений I–V использованы в качестве лигандов в следующей части диссертационной работы – реакциях комплексообразования с солями *s*-и *d*-металлов.

**Четвертая глава** посвящена обсуждению результатов синтеза и исследования координационных соединений с лигандами I–V. Получены комплексные соединения азакраун-эфира I с солями  $Cu^{II}$ ,  $Ni^{II}$ ,  $Zn^{II}$ , и  $Mn^{II}$ , азакраун-эфира II – солями Li,  $Cu^{II}$ ,  $Co^{II}$ ,  $Fe^{III}$ , азакраун-эфира III – с солями  $Co^{II}$ ,  $Cu^{II}$ ,  $Fe^{III}$ ,  $Ni^{II}$ , азакраун-эфира IV –  $Cu^{II}$ ,  $Cu^I$ ,  $Ni^{II}$ ,  $Zn^{II}$  и азакраун-эфира V – с солями  $Co^{II}$ ,  $Zn^{II}$ ,  $Ni^{II}$ ,  $Cu^{II}$ ,  $Hg^{II}$ . Реакции проведены по методике спонтанной кристаллизации из органических растворителей (спирт, хлороформ, ацетон, этилацетат). Все указанные координационные соединения получены впервые, условия протекания реакции подобраны индивидуально.

**Координационные соединения с лигандом I.** Были получены комплексные соединения с лигандом I с солями  $Cu^{II}$ ,  $Ni^{II}$ ,  $Zn^{II}$ , и  $Mn^{II}$ . С целью установления соотношения металл:лиганд в составе комплексных соединений для каждого состава выполнен элементный анализ. Анализ

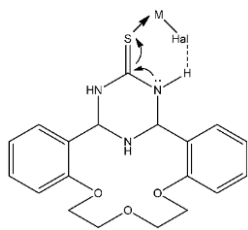


Рис. 7. Предполагаемая схема координации соединения I.

данных ИК-спектров указывает на значительное смещение внутримолекулярных и межмолекулярных полос  $\nu_{\text{NH}}$  и позволяет выделить  $\nu_{\text{C=S}}$ , которая при комплексообразовании смещается в коротковолновую область спектра. Полученные спектры в совокупности литературными данными о молекулярном строении соединений подобного класса [9] позволили предположить дентатность и способ координации данного тиотриазин-содержащего лиганда. Соединение I

предположительно входит в состав комплексов в молекулярной форме как монодентатный лиганд, а координация металла осуществляется по атому серы триазинового цикла (рис. 7).

**Координационные соединения с лигандом II.** На основе ароматического лиганда II получены и охарактеризованы координационные соединения с солями  $\text{Li}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , выделенные в поликристаллическом состоянии. Новые координационные соединения охарактеризованы методами элементного анализа, ИК-спектроскопии, для комплексного соединения II-с выполнено термогравиметрическое исследование, позволившее установить состав  $[\text{CoL}^2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Состав координационных соединений в растворе  $\text{Me}:L - 1:2$ . определен по методу Бека и Надьпала [8] рассчитаны константы образования комплексов катионами  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ . На основании проведенных исследований была предположена схема координации лиганда  $L^2$  катионом  $\text{Li}^+$ , а также  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  (рис.8).

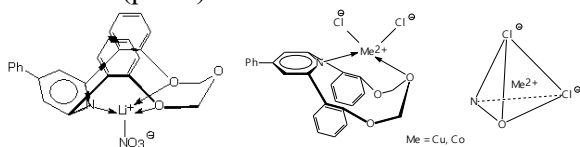


Рис. 8. Предполагаемая схема координации соединения II с катионом  $\text{Li}^+$ , а также  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ .

**Координационные соединения с лигандом III.** С азакраун-макроциклом III были синтезированы комплексные соединения следующих солей металлов:  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ , представляющие собой мелкокристаллические порошки различного цвета. Все координационные соединения являются новыми, индивидуальность подтверждена методами элементного и рентгенофлуоресцентного анализа, ИК-спектроскопии.



Соединения III-е было впервые выделено в монокристаллическом состоянии и исследовано методом РСА, установлена схема координации лиганда катионом металла (рис. 9).

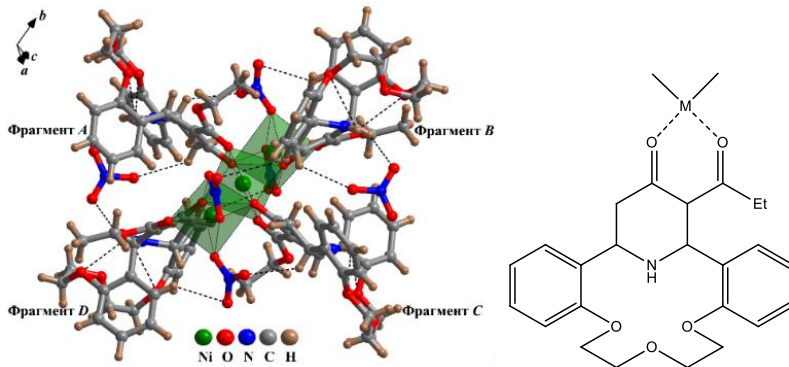


Рис. 9. Строение молекулы комплекса  $[\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_4\text{L}^3_4]2(\text{NO}_3)$  по данным РСА и схема координации лиганда  $\text{L}^3$  катионом металла.

Показано, что молекула комплекса имеет сложную геометрию и состоит из четырех попарно симметричных молекул лиганда (А, С и В, D), координированных тремя атомами никеля.  $\text{L}^3$  в данном случае выступает в роли бидентатного лиганда. Фрагменты комплекса связаны операциями симметрии и имеют идентичную конформацию пиперидинового фрагмента (кресло). Каждая из четырех молекул лиганда данного тетрамера задействована в координации атома Ni1 через атомы кислорода пиперидиновых фрагментов, а другие два атома кислорода принадлежат двум этоксикарбонильным остаткам. Две другие позиции никеля (Ni2, Ni2') в комплексе связаны оператором симметрии и также окружены шестью атомами кислорода.

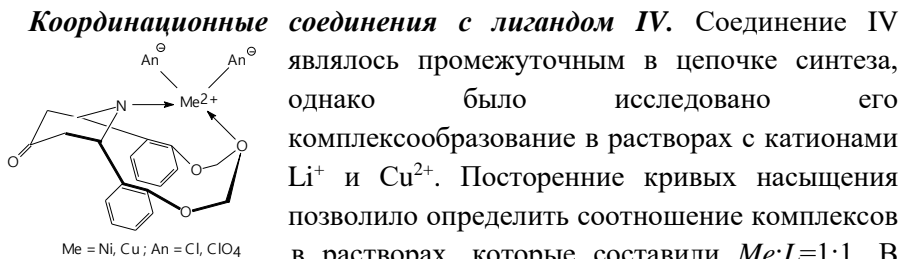


Рис. 10. Предполагаемая схема координации  $\text{Me}$  с  $\text{L}^4$ .

( $\beta=1.11 \cdot 10^8$ ). В поликристаллическом состоянии удалось выделить пять комплексных соединения с солями  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$  и  $\text{Co}^{\text{II}}$ , исследованных с помощью ИК-спектроскопии и элементного анализа. На основании полученных данных нами была предложена следующая схема координации  $L^4$  при взаимодействии с металлом (рис. 10)

**Координационные соединения с лигандом V.** Для лиганда  $L^5$  было исследовано комплексообразование в растворах, а также синтезировано 5 новых монокристаллических комплексных соединений с солями  $\text{CoCl}_2$  – **V-a**;  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$  – **V-b**;  $\text{ZnCl}_2$  – **V-c**;  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$  – **V-d**;  $\text{HgCl}_2$  – **V-e**, структура которых была определена методом рентгеноструктурного анализа.

Исследование комплексообразования в растворе было выполнено для комплекса с солью  $\text{Co}^{\text{II}}$ . Определено соотношение  $\text{Me}:L$  (1:1), рассчитана константа образования металлического комплекса, свидетельствующая о достаточно высокой устойчивости комплекса в растворе ( $\beta=3,21 \cdot 10^6$ ). По данным элементного анализа соединения **V-a** соотношение  $\text{Me}:L$  в кристаллическом состоянии составляет 2:1, то есть отличается от такового в растворе. В дальнейшем это подтвердилось данными РСА.

**Соединение V-a** по данным РСА имеет необычное строение и состоит из комплексного катиона  $[\text{Co } L^5 (\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  и комплексного аниона  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ , соединенных мостиковым атомом хлора (рис. 11). Установлено, что молекула азамакоцикла  $L^5$  выполняет в комплексе с  $\text{CoCl}_2$  структурную функцию N,N,N,N-

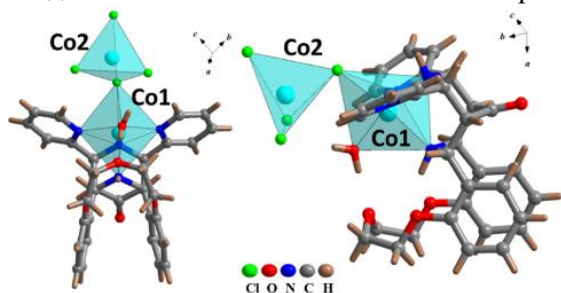


Рис. 11. Строение **V-a** во взаимно перпендикулярных плоскостях.

тетраденратно-хелатного лиганда, а комплекс содержит два атома кобальта с разным координационным окружением. В катионной

части комплекса атом  $\text{Co}(1)$  находится в октаэдрическом окружении, а в анионной координационный полиэдр  $\text{Co}(2)$  – тетраэдр. Катионная и анионная части комплекса **V-a** связаны мостиковым атомом хлора.

**Соединение V-b** в значительной мере повторяет структурный мотив комплекса с кобальтом. Как и в случае **V-a**, молекула замещенного

биспидиноазакраун-эфира  $L^5$  в **V-b** присоединяется к атому меди в нейтральном состоянии и выполняет структурную функцию N,N,N,N-тетрадентатнохелатного лиганда (рис. 12).

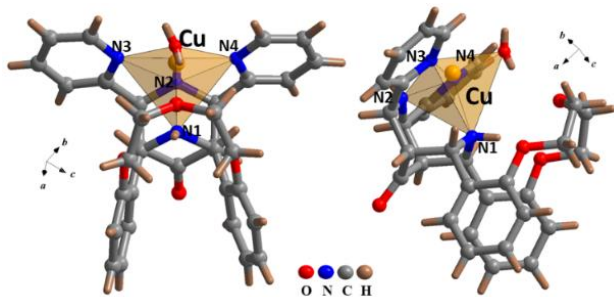


Рис. 12. Строение **V-b** во взаимно перпендикулярных плоскостях.

Однако у атома меди в **V-b** формируется другой координационный полиэдр (КП) в виде искаженной тетрагональной пирамиды (ТП). В вершинах тетраэдрически искаженного основания ТП атома меди находятся три атома азота и атом кислорода кристаллизационной молекулы воды, Аксиальная вершина ТП в **V-b** занята атомом N(1) азакраун-макроцикла и биспидина.

**Соединение V-c** имеет существенные структурные отличия от **V-a** и **V-b**. Причинами являются не только природа металла, но и неучастие

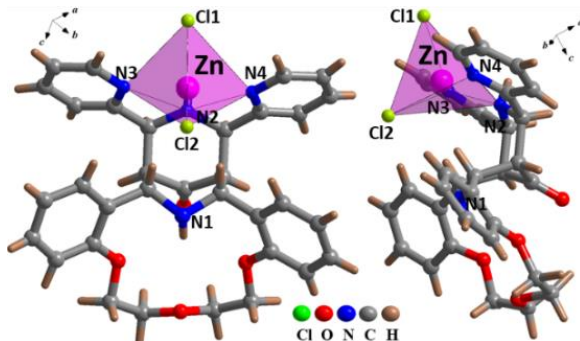


Рис. 13. Строение **V-c** во взаимно перпендикулярных плоскостях.

атома N1 общего для макроцикла и биспидина в координировании атома цинка, что приводит к радикально иной конформации макроцикла по сравнению с комплексами Co и Cu. Атом Zn имеет другой координационный полиэдр (рис.13) в виде сильно искаженной

тригональной бибипирамиды (ТБ). При этом молекула  $L^5$  в **V-c** выполняет другую структурную функцию N,N,N-тридентатнохелатного лиганда. В результате присоединения молекулы V, в нейтральном состоянии в КП цинка происходит замыкание только двух пятичленных металлоциклов, сопряженных по связи Zn – N(2), которые в свою очередь сопряжены с биспидиновым цинком по связям N(2) – C(6) и N(2) – C(7). При этом пиридилные атомы N(3) и N(4) занимают в тригональной бибипирамиде

**V-c** аксиальные вершины, а атом N(2) биспидина и два атома хлора находятся в основании.

Структура комплексного **соединения V-d** построена из комплексных катионов  $[L^5(H_2O)Ni(NO_3) Ni(H_2O) L^5]^{3+}$ , анионов  $ClO_4^-$  и сольватных молекул этанола. Комплексный катион состоит из двух комплексов  $[Ni L^5$

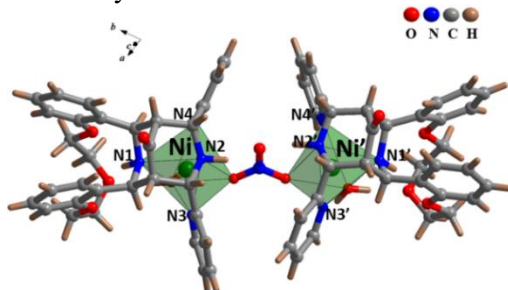


Рис. 14. Строение димерного комплексного катиона в V-d.

$(H_2O)]^{2+}$ , связанных в димер мостиковым нитрат-анионом (рис. 14). Комплексы, образуемые атомами Ni1 и Ni2, связаны зеркальной псевдоплоскостью  $m$ , и каждый из них характеризуются также псевдоплоскостью  $m$ , делящей пополам симметричный лиганд  $L^5$ . N,N,N,N-

тетраденатный лиганд  $L^5$  замыкает по два пяти-, шести- и семичленных цикла. По способу координации и конформационным особенностям данный комплекс схож с соединениями V-a и V-b.

Следует отметить, что во всех вновь полученных комплексных соединениях присутствуют полосы валентных колебаний  $\nu(NH)$  внутримолекулярных, так называемых, бифуркатных (или "вилочковых") связей, препятствующих вхождению атома металла в полость краун-эфирного фрагмента.

РСА **соединения V-e**  $[Hg(L^5)(Cl)_2]$  (I) показал, что его строение сходно со структурой аналогичного комплекса цинка в соединении V-c  $[Zn(L^5)Cl_2] \cdot C_2H_5OH$  (II) и отличается от строения комплексов кобальта и меди в соединениях V-a  $[Co(L^5)(H_2O)] [CoCl_4]$ , V-b  $Cu(L^5)(H_2O)(ClO_4)_2 \cdot H_2O$  (IV) и V-d  $[L^5(H_2O)Ni(NO_3) Ni(H_2O) L^5](ClO_4)_3 \cdot 0.7C_2H_5OH$

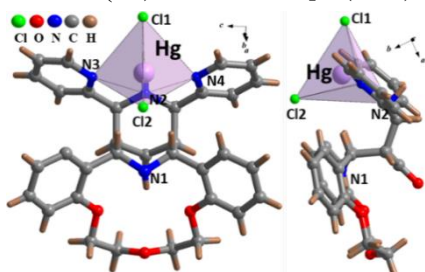


Рис. 15. Строение V-e во взаимно перпендикулярных плоскостях.

(рис. 15). Различие в строении комплексов V-e, V-c V-a, V-b и V-c определяется не только стереохимическими особенностями атомов металла и разным составом соединений, но и разным способом присоединения лиганда  $L^5$  к атомам М. В комплексах V-c и V-e в координации

атомов  $\text{Hg}^{\text{II}}$  и  $\text{Zn}^{\text{II}}$  участвуют только донорные центры N(2), N(3) и N(4) дипиридилбиспидоновой части молекулы  $L^5$ , выполняющей тридентатно-хелатную функцию. В структуре V-a, V-b и V-d в координацию атомов  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$  и  $\text{Ni}^{\text{II}}$  вовлечен также атом N(1) тетрадентатно-хелатного лиганда  $L^5$ , входящий как в биспидиновый, так и в азакраун-эфирный фрагмент.

Полиэдр ртути в V-e, как и в V-c, можно описать как сильно искаженную ТБ, в аксиальных вершинах которой находятся атомы N(3) и N(4) пиридиновых циклов. Однако искажения в полиэдре Hg более существенные, чем в V-c. Из литературы известно [11] о комплексах ртути с похожими соединениями, содержащими такой же координирующий фрагмент, как в V-e: два пиридиновых цикла, связанных аминостиком  $\text{CH}_2\text{-N-CH}_2$ . Геометрия координационного узла в этих комплексах также описывается искаженной ТБ с углом между апикальными вершинами  $134.2^\circ$  и  $138.8^\circ$  соответственно. Искажённые полиэдры типичны для комплексов ртути, поскольку ион  $\text{Hg}^{2+}$  легко встраивается в координационное окружение, предоставляемое лигандом. Наибольшее искажение пятивершинника в комплексе V-c вызывает образование пятичленных хелатных циклов, приводящее к уменьшению внутрициклических углов N(2)HgN(3) и N(2)HgN(4) в среднем до  $65.5^\circ$ . Комплекс I имеет псевдосимметричное строение. Зеркальная псевдоплоскость  $m$  проходит через атомы Hg(1), Cl(1), Cl(2), N(1), N(2), O(2), O(4) и C(3).

Стоит отметить, что во всех полученных соединениях присутствует так называемая бифуркатная («вилочковая») внутримолекулярная водородная связь между аминогруппой N(1)-H и аниольными атомами O(1) и O(3), препятствующая вхождению катиона металла в полость азакраун-эфира.

Комплексное соединение V-e является особенно важным примером, учитывая склонность иона  $\text{Hg}^{2+}$  к образованию связей с атомами азота и необходимость совершенствования методов обнаружения и дезактивации этого высокотоксичного металла. Использование различных заместителей, в том числе азакраун, сопряженных по атому азота, в шестичленных гетероциклах биспидина определяет возможности управления его конформационными состояниями. Замещенные производные биспидина можно использовать в моделировании ряда

упрощенных аналогов природных соединений (например, алкалоидов цитизина и пахикарпина [12]) и активации их каталитического [13] и биологического действия [14] в составе фармацевтических препаратов.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны новые и модифицированы известные методики получения кристаллических замещённых аза-14-краун-4-эфиров, включающих триазиную (I), фенилпиридиновую (II), пиперионовую (III), этоксикарбонил-пиперионовую (IV) или биспидиновую (V) субъединицы и их комплексных соединений.
2. Синтезированы макроциклические лиганды I–V, состоящие из азкараун-эфирного звена и функциональной гетероциклической субъединицы, имеющие общий атом азота. Соединение V получено и охарактеризовано впервые, соединение IV впервые получено в монокристаллическом состоянии. С азкараун-эфирами I–V синтезировано 24 новых комплексных соединений с солями металлов Li, Fe<sup>III</sup>, Cu<sup>I</sup>, Cu<sup>II</sup>, Co<sup>II</sup>, Ni<sup>II</sup>, Zn<sup>II</sup>, Hg<sup>II</sup>, установлен их состав и предложена схема координации. Показано, что соединение V, содержащее биспидиновый фрагмент, с наибольшей вероятностью вступает в реакцию комплексообразования с солями Co<sup>II</sup>, Zn<sup>II</sup>, Ni<sup>II</sup>, Cu<sup>II</sup>, Hg<sup>II</sup>. Наличие краун-эфирного фрагмента повышает вероятность катионного комплексообразования, а введение  $\alpha$ -пиридильных радикалов обеспечивает дополнительное хилатирование катиона металла.
3. Впервые выделены в монокристаллическом состоянии и изучены методом рентгеноструктурного анализа 5 новых комплексных соединений с аза-14-краун-4-эфиром, содержащим биспидиновую субъединицу, с солями кобальта, цинка, никеля, меди, ртути и одно новое комплексное соединение никеля с аза-14-краун-4-эфиром, содержащим этоксикарбонил-замещённую  $\gamma$ -пиперионовую субъединицу. Определены их состав, конформационные особенности строения, дентатность лигандов и координационные полиэдры металлов.
4. Установлено, что молекула комплекса этоксикарбонил-замещённого  $\gamma$ -пиперионазкараун-эфира с Ni<sup>II</sup> состоит из четырех попарно симметричных молекул лиганда, координированных тремя атомами никеля. Показано, что  $L^3$  в данном случае выступает в роли бидентатного лиганда.

5. Установлено, что в случае комплексообразования биспидиназакраун-эфира с солями  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ , азамacroцикл входит в состав комплекса в качестве N,N,N,N-тетра-дентатно-хелатного лиганда, а в случае солей  $\text{Zn}^{\text{II}}$  и  $\text{Hg}^{\text{II}}$  – в качестве N,N,N-тридентатно-хелатного. Молекулы комплексных соединений стабилизированы водородными связями, а внутри краун-эфирной полости присутствует бифуркатная водородная связь, делающая участие краун-эфирного фрагмента в комплексообразовании опосредованным (макроциклический эффект).

### СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gokel G. W. Crown ethers and Cryptands. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1991.
2. С.П. Громов, М.В. Алфимов. Изв. АН. Сер.хим.,641 (1997)M.V.Alfimov, S.P. Gromov. In AppliedFlourescence in Chemistry, Biology and Medicine. (Eds W.Rettig, B.Strehmel, S. Schrader, H.Seifer).Springer-Verlag, Berlin,1999. P. 161
3. Fedorova O. A., Gromov S. P., Pershina Y. V., Sergeev S. A., Strokach Y. P., Barashevsky V. A., Alfimov M. V., Pepe G., Samat A., Guglielmetti R. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 2000, 563-570.
4. Цивадзе А. Ю. Супрамолекулярные системы комплексов металлов, основанные на краунзамещённыхтетрапирролах. Успехи химии, 2004, 73, № 1, 6-25
5. Чьонг Хонг Хиеу, Ле Туан Ань, Левов А.Н. и др. // Химия гетероцикл. соед. 2009. № 11. С. 1747.
6. Левов А.Н., Строкина В.М., Комарова А.И., Ле Туан Ань, Солдатенков А.Т. О синтезедибензоазакраун-эфиров, включающих  $\gamma$ -пиперидиновыйфрагмент. ХГС. 2006, 139-140.
7. Левов А.Н., Строкина В.М., Комарова А.И., Ле Туан Ань, Солдатенков А.Т. О синтезедибензоазакраун-эфиров, включающих  $\gamma$ -пиперидиновыйфрагмент. ХГС. 2006, 139-140.
8. Levov A.N., Strokina V.M., Komarova A.I., Le Tuan Anh, Soldatenkov A.T., Khrustalev V.N. Synthesis of dibenzopiperidinoaza-14-crown-4 ethers and their one-step conversion into dibenzo-16-crown-3 ether. Mendeleev Communications, 2006, 16, 35-36.
9. В. М. Мазур, Н. М. Колядина, В. И. Сокол и др.// Координац. химия, 2010, № 11, с. 849.

10. Бек М., Надьпал И. Исследование комплексообразования новейшими методами. М.: Изд. Мир, 1989, 549 с.
11. Bebout D.C., Bowers E.V., Freer R.E. et al. // J. Chem. Cryst. 2013. V. 43. P. 108. Bebout D.C., Bush J.F., Crahan K.K. et al. // Inorg. Chem. 1998. V. 37. P. 4641.
12. Максютин Н.П., Комиссаренко Н.Ф., Прокопенко А.П. и др. Растительные лекарственные средства. К.: Здоров'я, 1985. 280 с.
13. Comba P., Lang C., Lopez de Laorden et al. // Chem. Eur. J. 2008. V. 14. P. 5313., Breuning M., Steiner M. // Synthesis. 2008. V. 18. P. 2841.
14. Солдатенков А.Т., Ле Туан Ань, Колядина Н.М. и др. Лекарства. Тонкий органический синтез. Ханой: Знание, 2014. 395 с.

### СПИСОК СТАТЕЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Сокол В.И. Синтез, кристаллическая и молекулярная структура новых комплексов меди и цинка и аза<sub>14</sub>краун<sub>4</sub> эфира с ди(α-пиридил)замещенной биспидиновой субъединицей / В.И. Сокол, **В.Б. Кварталов**, Н.М. Колядина, В.С. Сергиенко, А.Т. Солдатенков, В.В. Давыдов, Г.М. Дрогова // Журнал неорганической химии. – 2014. – Т. 59. – № 10. – С. 1330-1337.
2. Полякова И.Н. Кристаллическая и молекулярная структура комплекса дихлорида ртути с макроциклическим дибензо-аза-14-краун-4-эфирным лигандом со встроенным ди(α-пиридил)биспидиновым фрагментом [Hg(L)Cl<sub>2</sub>] / И.Н. Полякова, В.С. Сергиенко, **В.Б. Кварталов**, Н.М. Колядина, В.И. Сокол. // Журнал неорганической химии. – 2016. – Т. 61. – № 2. – С. 180-185.
3. Сокол В.И. Синтез и молекулярная структура комплекса хлорида кобальта(II) с бис(α-пиридил)замещенным биспидиноаза<sub>14</sub>краун<sub>4</sub>эфиром / В.И. Сокол, Н.М. Колядина, **В.Б. Кварталов**, В.С. Сергиенко, А.Т. Солдатенков, В.В. Давыдов. // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2011. – № 10. – С. 2086-2088.
4. Колядина Н.М. Синтез нового аза<sub>14</sub>краун<sub>4</sub> эфира с ди(α-пиридил)замещенной биспидиновой субъединицей и кристаллическая структура его комплекса с CoCl<sub>2</sub> / Н.М. Колядина, В.И. Сокол, **В.Б. Кварталов**, В.В. Давыдов, Е.А. Фомичева, А.Т. Солдатенков, В.С. Сергиенко // Журнал неорганической химии. – 2013. – Т. 58. – № 6. – С. 762-768.



5. Полякова И.Н. Кристаллическая структура комплекса никеля(II) с макроциклическим дибензо-аза-14-краун-4-эфирным лигандом, содержащим встроенный ди( $\alpha$ -пиридил)биспидоновый фрагмент / И.Н. Полякова, В.И. Сокол, В.С. Сергиенко, Н.М. Колядина, **В.Б. Кварталов**, Н.А. Полянская // Кристаллография. – 2018. – Т. 63. – № 3. – С. 401-406.
6. **Кварталов В.Б.** Структура нового комплекса нитрата никеля(II) и этоксикарбонил-замещенного ( $\gamma$ -пиперидоно)аза-14-краун-4-эфира / **В.Б. Кварталов**, А.М. Антипин, В.М. Каневский // Кристаллография. – 2023. – №1. – С.

### СПИСОК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

**В.Б. Кварталов**, Н.М. Колядина, Ле Туан Ань, В.В. Давыдов, «Комплексообразование солей d-металлов с новыми производными тиомочевины» // 44 Всероссийская конф. по проблемам математики, информатики, физики и химии. Секция химии. Москва, апрель 2008. с. 30.

**В.Б. Кварталов**, Е.А. Фомичева, Н.М. Колядина, Ле Туан Ань, В.В. Давыдов. «Синтез новых производных 14-азакраун-4-эфиров и их комплексообразование с некоторыми d-металлами» // 45 Всероссийская конф. по проблемам математики, информатики, физики и химии. Москва, апрель 2009. с. 60.

**В.Б. Кварталов**, Е.А. Фомичева, Н.М. Колядина. «Изучение реакции комплексообразования производных аза-14-краун-4-эфиров в растворах методом спектрофотометрии» // 46 Всероссийская конф. по проблемам математики, информатики, физики и химии. Секция химии. Москва, апрель 2010. с. 84-85.

**В.Б. Кварталов**, Н.Н. Убушаева, Ф. Данде, В.Е. Коцюба, Н.М. Колядина. «Координационные соединения Ni(II), Cu(II) и Co(II) с новыми производными аза-14(19)-краун-4(5)-эфиров» // Всероссийская научной конференции (с международным участием) «Успехи синтеза и комплексообразования» 23–27 апреля 2012 г. Москва с.36.

**В.Б. Кварталов**, Д.К. Галибова, Ле Туан Ань, Чыонг Хонг Хиеу, Колядина Н.М. «Некоторые замещенные бис(бензо)аза-14-краун-4-эфиры. Синтез и комплексообразование» // V Международная конф. по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов,

посвященная 290-летию основания Российской академии наук. Туапсе 2014. с. 56.

**В.Б. Кварталов**, В. И. Сокол, Н. М. Колядина, В. В. Давыдов, «Молекулярное строение комплекса перхлората никеля(II) с краун-замещенным ди( $\alpha$ -пиридил) биспидином» // Всероссийская научная конференция, посвященная 80-летию химического факультета ИГУ, 2014, 26-28 мая, Иркутск. с. 106-107.

**В.Б. Кварталов**, Н.М. Колядина, В.И. Сокол, А.Т. Солдатенков «Бис(арено)аза-14-краун-4-эфирь как лиганды в координационной химии» // Третья всероссийская научная конф. (с международным участием) «Успехи синтеза и комплексообразования» 2014 г. Москва, 21–25 апреля. с. 38.

**В.Б. Кварталов**, С.Н. Сульянов, Н.М. Колядина, В.В. Давыдов, и др. «Структура ди( $\alpha(\beta)$ -пиридил)биспидиноаза-14-краун-4-эфиров и комплексов с некоторыми d-металлами» // IV Международная конференция «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела» 21-25 сентября 2015, с. 44.

**Кварталов В.Б.**, Антипин А.М., Колядина Н.М., Страшнов П.В. Дрогова Г.М., Давыдов В.В. «Молекулярное строение некоторых дибензоаза-14-краун-4-эфиров» // VI Международная конференция по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов. 5- 9 сентября. 2016 г. Туапсе, с.77.

**V.B. Kvartalov**, A.M. Antipin, S.A. Tkachuk, N.M. Kolyadina «(Dibenzo)aza-14-crown-4-ethers with pyridine and piperidone fragments» // V Международная конференция «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела», 11 - 15 сентября 2017 г. Туапсе, с. 97.

**В.Б. Кварталов**, А.М. Антипин, Н.М. Колядина, Ле Туан Ань «Новое комплексное соединение бромида меди (II) на основе биспидин-замещенного 14-азакраун-4 эфира» // VI Международная конференция по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов, Туапсе, 10 - 14 сентября 2018 г. с. 51.

**В.Б. Кварталов**, Антипин А.М., Колядина Н.М., Давыдов В.В. Структура координационных соединений Cu(II) и Ni(II) на базезамещенных азакраун-эфиров // IX Национальная кристаллохимическая конференция, Суздаль, 4-8 июня 2018 г. с. 157.