

## КОМПЛЕКСНЫЕ ТЕТРАФТОРБОРАТЫ СВИНЦА (II) С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ОСНОВАНИЯМИ

Синтезированы комплексные тетрафторбораты свинца (II) с азотсодержащими органическими основаниями, установлен состав полученных соединений. ИК-спектроскопически доказана возможность включения группы  $\text{BF}_4^-$  во внутреннюю сферу комплекса. На основании данных дифференциально-термического анализа предложен механизм термолитического синтеза синтезированных соединений.

Уникальностью и специфичностью своих свойств комплексные тетрафторбораты металлов и органических азотсодержащих лигандов привлекают внимание исследователей уже давно [1—6]. Интересной особенностью такого рода комплексов является то, что в этих соединениях группа  $\text{BF}_4^-$  имеет различный характер. Так как ион  $\text{BF}_4^-$  представляет собой правильный тетраэдр, в котором атом бора является ковалентно насыщенным, а атом фтора, как правило, не образует ковалентных связей между двумя атомами, то справедливо предположить преимущественно ионный характер  $\text{BF}_4^-$  в комплексных соединениях. В то же время тетрафторборат-ион может выступать как моно- [7] или бидентатный [8] лиганд либо находиться в состоянии промежуточном между ковалентно связанным и ионным, получившим в литературе название “полукоординации” [1]. На сегодняшний день остается спорным вопрос о том, что может служить критерием или какой параметр лежит в основе определения каждого состояния  $\text{BF}_4^-$ , так как отсутствуют какие-либо систематические исследования по поводу того, что является определяющим при образовании связи  $\text{M}—\text{BF}_3$ : природа металла или лиганда, стерические особенности, приемы и условия препаративного синтеза. В связи с этим представлялось интересным более детальное изучение свойств, состава и строения комплексных тетрафторборатов металлов с азотсодержащими органическими основаниями.

Настоящая работа является продолжением начатых ранее исследований [9] и касается вопросов изучения состава, строения и свойств комплексных тетрафторборатов свинца (II) с азотсодержащими органическими основаниями, различающимися природой и числом центров координационной связи: бензотриазолом (БТА), 8-оксихинолином (8-Ох), бензимидазолом (БИА), 1,10-фенантролином (Ph), трет-бутиламином (трет-БА), морфолином (Мр), пиперидином (ПП), бензиламином (БА).

Синтез комплексных соединений осуществляли, как описано в [9]. Химический состав полученных комплексов определяли следующим образом: содержание свинца и бора устанавливали атомно-абсорбционным методом, а углерода, азота и водорода — элементным анализом. Результаты атомно-абсорбционного анализа представлены в табл. 1. Проведенные исследования свидетельствуют о том, что при варьировании в ходе синтеза соотношений металл — органический лиганд, равных 1:2, 1:4, 1:6, реализуются продукты указанного состава, представляющие собой устойчивые на воздухе бесцветные кристаллические вещества, практически не растворимые не только в воде, но и в органических растворителях различной природы.

Высокая степень характеристичности колебаний функциональных групп органической части и тетрафторборат-иона в исследуемых комплексах, а также ограниченная растворимость большинства соединений предполагает использование колебательной спектроскопии в качестве наиболее приемлемого метода установления как центров

Т а б л и ц а 1

Результаты атомно-абсорбционного анализа комплексных тетрафторборатов свинца (II) с азотсодержащими органическими соединениями

Формула	Вычислено, % (мас.)		Найдено, % ( $\bar{x} \pm \Delta x$ )	
	Pb	B	Pb	B
$\text{Pb}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{БТА}$	18.91	1.97	$18.95 \pm 0.22$	$1.95 \pm 0.06$
$\text{Pb}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{ 8-Ох}$	16.55	1.73	$16.05 \pm 0.18$	$1.81 \pm 0.05$
$\text{Pb}(\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{Ph}$	26.66	2.78	$26.87 \pm 0.30$	$2.68 \pm 0.07$
$\text{Pb}(\text{BF}_4)_2 \cdot 4\text{Ph}$	17.65	1.84	$17.25 \pm 0.20$	$1.90 \pm 0.06$
$\text{Pb}(\text{BF}_4)_2 \cdot 4\text{БИА}$	24.28	2.53	$24.61 \pm 0.28$	$2.61 \pm 0.08$
$\text{Pb}(\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{Мр}$	37.33	3.89	$37.21 \pm 0.43$	$3.85 \pm 0.11$
$\text{Pb}(\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{БА}$	34.82	3.63	$34.71 \pm 0.40$	$3.59 \pm 0.10$
$\text{Pb}(\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{трет-БА}$	39.31	4.10	$38.98 \pm 0.45$	$4.01 \pm 0.12$
$\text{Pb}(\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{ПП}$	37.59	3.92	$37.23 \pm 0.43$	$3.85 \pm 0.11$

Основные характеристические частоты в ИК-спектрах комплексных тетрафторборатов свинца (II) с азотсодержащими органическими основаниями (см<sup>-1</sup>)

Соединение	Отнесение						
	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu_3(\text{BF}_4^-)$	$\nu_1(\text{BF}_4^-)$	$\nu_4(\text{BF}_4^-)$	$\nu(\text{Pb} \rightarrow \text{N})$
БТА		3140 ср	1540 ср				
Pb(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6БТА		3100 ср	1590 сл	1030 ос. ш		525 ср	250 ср
8-Ох	3410 ср		1500 ср				
Pb(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6 8-Ох	3380 ср		1550 ср. ш	1070 ос. ш		525 ср	250 ср
Ph			1570 ср				
Pb(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2Ph			1590 ср. ш	1100 сл		525 ср	240 сл
				1060 ср		535 сл	
				1030 ср			
Pb(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4Ph			1600 ср. ш	1100 ср		520 ср	260 сл
				1060 с. ш		530 сл	
				1040 сл			
БИА		3120 ср	1580 ср				
Pb(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4БИА		3070 ср	1610 ср	1050 ос. ш		525 ср	270 сл
Mr		3300 ср. ш					
Pb(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2Mr		3170 ср. ш		1100 ос. ш	760 сл	525 ср	270 сл
				1080 ср		535 ср	
				1030 ср			
БА		3357 ср					
		3275 ср					
Pb(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2БА		3120 ср		1070 ср		520 ср	250 ср
				990 ср		535 ср	
				1045 ср. ш			
Трет-БА		3340 ср					
		3240 ср					
Pb(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2трет-БА		3150 ср		1050 ср		515 ср	240 ср
				1100 ср		525 ср	
				990 сл			
ПП		3245 ср					
Pb(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2ПП		3150 ср. ш		1070 ср	775 ср	520 ср	250 ср
				1045 ср. ш		535 ср	
				990 ср			

координации органических лигандов, так и состояния BF<sub>4</sub><sup>-</sup>-иона в полученных соединениях.

ИК-спектры поглощения в области 200 — 4000 см<sup>-1</sup> регистрировали на спектрометре "Perkin—Elmer-577". Образцы готовили в виде суспензии в осушенном вазелиновом масле и помещали между дисками из КРС-5. Интерпретацию ИК-спектров проводили на основе сравнения их со спектрами исходных органических лигандов. Выполненные отнесения основных характеристических частот поглощения в ИК-спектрах исследуемых комплексных тетрафторборатов представлены в табл. 2.

В спектрах комплексных соединений с БИА и БТА высокочастотное смещение полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям гетероцикла (область 1450 — 1600 см<sup>-1</sup>), а также низкочастотное смещение полос поглощения группы NH на 40 - 50 см<sup>-1</sup> свидетельствует о комплексообразовании по атому азота пиридинового типа с наибольшей величиной отрицательного эффективного заряда и электронной плотности [10].

Для комплекса свинца с 8-Ох усиление и коротковолновой сдвиг полос поглощения валентных колебаний гетероцикла характерно для координации атома металла по третичному атому

Соединение	Температурный интервал, °С	Убыль массы, %		Отнесение термоэффектов
		Вычислено	Найдено	
Pb(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2БА	260—320	22.7	22.5	Потеря 2 молей BF <sub>3</sub>
	320—420	—	44.5	Возгонка и деструкция БА
	420—500	—	49.0	Окисление продуктов термоллиза
Pb(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2ПП	90—110	24.6	—	Плавление
	160—230	—	25.0	Потеря 2 молей BF <sub>3</sub>
	230—340	—	45.5	Возгонка и деструкция ПП
	340—500	—	56.0	Окисление продуктов термоллиза
Pb(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2Mг	150—160	—	—	Плавление
	300—395	—	36.4	Потеря BF <sub>3</sub> , возгонка и деструкция Mг
	450—500	—	62.5	Окисление продуктов термоллиза
Pb(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4БИА	110—120	—	—	Плавление
	205—350	—	47.6	Потеря BF <sub>3</sub> , возгонка и деструкция БИА
	350—500	—	72.0	Окисление продуктов термоллиза
Pb(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6БТА	85—100	—	—	Плавление
	220—350	—	45.5	Потеря BF <sub>3</sub> , возгонка и деструкция БТА
	300—500	—	69.0	Окисление продуктов термоллиза
Pb(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6 8-Ох	90—110	—	—	Плавление
	200—280	—	30.2	Потеря BF <sub>3</sub> , возгонка и деструкция 8-Ох
	300—500	—	56.0	Окисление продуктов термоллиза
Pb(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4Ph	320—400	—	34.5	Потеря BF <sub>3</sub> , возгонка и деструкция Ph
	400—500	—	46.5	Окисление продуктов термоллиза
Pb(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2Ph	220—230	—	—	Плавление
	360—520	17.4	16.8	Потеря 2 молей BF <sub>3</sub>
	> 520	—	65.0	Деструкция Ph, окисление продуктов термоллиза
Pb(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2трет-БА	110—120	—	—	Плавление
	270—330	25.7	24.8	Потеря 2 молей BF <sub>3</sub>
	330—500	—	49.0	Деструкция трет-БА, окисление продуктов термоллиза

азота. Наблюдаемое некоторое смещение частоты поглощения ОН-группы объясняется участием гидроксильной группы в образовании водородных связей.

Образование координационной связи в соединениях с Mг и ПП по вторичному атому азота проявляется в понижении частоты валентных колебаний NH-связи.

В ИК-спектрах комплексных тетрафторборатов свинца с 1,10-фенантролином присутствуют все интенсивные полосы поглощения органического лиганда [II]. Частоты внеплоскостных деформационных колебаний по связи С—N гетероциклических (740 см<sup>-1</sup>) и бензольного (860 см<sup>-1</sup>) колец незначительно понижены, а полосы поглощения валентных колебаний гетероколец сдвинуты в высокочастотную область на 20 - 30 см<sup>-1</sup>. При этом для Pb(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2Ph в отличие от

Pb(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4Ph, где Ph, по нашему мнению, выступает в качестве монодентатного лиганда, наблюдается не только сдвиг соответствующих полос, но и повышение их мультиплетности, что, вероятно, связано с большей степенью поляризации гетероциклов в связи с бидентатным характером лиганда в данном соединении.

Для соединений свинца с БА и трет-БА в ИК-спектрах вместо двух полос поглощения валентных колебаний свободной аминогруппы появляется широкая полоса средней интенсивности, что свидетельствует о включении в координацию атома азота первичной аминогруппы.

Особо следует также остановиться на данных длинноволновой части ИК-спектров. Наличие полос поглощения в области 240 — 270 см<sup>-1</sup> несомненно подтверждает образование координационной связи Pb ← N. Отсутствие полос погло-

шения, соответствующих колебаниям связи  $Pb \leftarrow O$  в ИК-спектрах соединений с  $Mg$  и  $8-Ox$ , в области  $290 - 450 \text{ см}^{-1}$  подтверждает монокординатный характер координирования данных лигандов.

В спектрах всех исследованных комплексных тетрафторборатов обнаружены и идентифицированы полосы поглощения, характеризующие группу  $BF_4^-$ . Как известно [12], тетраэдрический ион  $BF_4^-$  относится к точечной группе  $T_d$  и имеет четыре нормальных колебания:  $\nu_1 (A_1) - 760 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_3 (F_2) - 1016 \text{ см}^{-1}$  — валентные симметричные и антисимметричные колебания и два деформационных колебания  $\nu_2 (E) - 353 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_4 (F_2) - 529 \text{ см}^{-1}$ . Все четыре колебания активны в спектре комбинационного рассеяния, в то время как в ИК-спектре активны только  $\nu_3$  и  $\nu_4$ . Однако вследствие возможного понижения симметрии  $BF_4^-$  от  $T_d$  до  $C_{3v}$  в результате даже слабых внутримолекулярных взаимодействий в ИК-спектрах частоты вырожденных колебаний расщепляются, а неактивные колебания в ИК-спектрах становятся активными.

Как следует из ИК-спектроскопических данных, представленных в табл. 2, для соединений с лигандами БТА, БИА и  $8-Ox$  тетрафторборат-ион выступает в качестве противоиона. Это подтверждается отсутствием в ИК-спектрах полос поглощения  $\nu_1 (BF_4^-)$  и  $\nu_2 (BF_4^-)$ , а также нерасщепленной структурой полос поглощения  $\nu_3 (BF_4^-)$  и  $\nu_4 (BF_4^-)$ .

В случае соединений свинца с  $Mg$ , БА, трет-БА, ПП и Ph колебательные характеристики  $BF_4^-$  претерпевают ряд изменений. Так, трижды вырожденные валентное  $\nu_3 (BF_4^-)$  и деформационное  $\nu_4 (BF_4^-)$  колебания расщепляются, что проявляется в спектрах всех исследованных соединений с вышеперечисленными лигандами в виде нескольких максимумов средней интенсивности. Валентному колебанию  $\nu_1 (BF_4^-)$  в спектрах комплексов с  $Mg$  и ПП соответствует полоса средней интенсивности в области  $760 - 780 \text{ см}^{-1}$ . Отнесение данной полосы в спектрах соединений с БА, Ph и трет-БА затруднено вследствие перекрывания собственными полосами органического лиганда. Наблюдаемые изменения ИК-спектроскопических характеристик тетрафторборат-иона несомненно свидетельствуют о понижении его симметрии в результате участия в координации. Однако отсутствие полосы поглощения  $\nu_2 (BF_4^-)$  (область  $350 - 370 \text{ см}^{-1}$ ) свидетельствует о том, что

взаимодействие  $M-FBF_3$  является слабым и, таким образом, говорить о  $BF_4^-$  как о полноценном монокординатном лиганде не представляется возможным [13]. Вероятно, здесь имеет место особое состояние  $BF_4^-$  — так называемая “полукоординация”.

Необходимо отметить, что в спектрах комплексов с  $8-Ox$  и БТА имеются широкие, слабой интенсивности полосы поглощения в области  $3400 - 3500 \text{ см}^{-1}$ . По-видимому, это полосы поглощения адсорбированных молекул воды, так как в области  $600 - 900 \text{ см}^{-1}$  отсутствуют полосы поглощения, относящиеся к вверным и маятниковым колебаниям координированной воды, а в длинноволновой области спектров отсутствуют полосы поглощения  $M \leftarrow OH_2$  ( $300 - 450 \text{ см}^{-1}$ ).

Методом дифференциально-термического анализа изучены процессы термолитиза синтезированных комплексов. Термогравиметрические исследования проводили на Q-дериватографе системы “Паулик—Паулик—Эрдей” при скорости нагревания образца  $10 \text{ град/мин}$ . Чувствительность ДТА-1/10 и ДТГ-1/5 от максимальной чувствительности. Навески исследуемых веществ брали в пределах  $200-400 \text{ мг}$ . Результаты анализа представлены в табл. 3.

Сопоставление полученных результатов не позволяет дифференцировать схемы термолитиза в соответствии с состоянием  $BF_4^-$  в комплексе, а также с электронно-донорной способностью исходного органического основания без учета его природы и структурных особенностей. Следует отметить, что для всех соединений, за исключением  $Pb(BF_4)_2 \cdot 2BA$  и  $Pb(BF_4)_2 \cdot 4Ph$ , процессу термолитиза предшествует эндоэффект средней интенсивности, соответствующий фазовому переходу плавлению.

Все исследуемые комплексные соединения можно разделить на отдельные группы, различающиеся схемами термической диссоциации. Так, для тетрафторборатов  $Pb(BF_4)_2 \cdot 2ПП$  и  $Pb(BF_4)_2 \cdot 2BA$  можно предложить трехстадийный механизм термолитиза. На первой стадии происходит потеря 2 моль (потерю  $BF_4^-$  при термолитизе предполагали в виде  $BF_3$ , так как наиболее вероятно образование на промежуточных стадиях фторида металла), сопровождающаяся большим эндоэффектом. При этом, как следует из табл. 3, наблюдается полное соответствие рассчитанной для потери 2 моль и экспериментально определенной величин убыли массы. На второй стадии глубокий эндоэффект соответствует процессам возгонки и деструкции амина. Дальнейшее повышение темпе-

ратуры сопровождается окислением продуктов термоліза со значительным экзоэффектом.

Для остальных соединений процесс термоліза является двухстадийным. В случае комплексов металла с Мг, БИА, БТА, 8-Ох, а также для  $Pb(BF_4)_2 \cdot 4Ph$  на первой стадии одновременно протекают два процесса — потеря  $BF_3$  с возгонкой и деструкцией амина, которые сопровождаются эндоэффектом средней интенсивности. Второй стадии соответствует глубокий экзоэффект процесса окисления продуктов термоліза.

Термическая диссоциация  $Pb(BF_4)_2 \cdot 2Ph$  и  $Pb(BF_4)_2 \cdot 2\text{трет-БА}$  также происходит по двум ступеням. Однако первой стадии соответствует слабый эндоэффект, связанный с потерей  $BF_3$ , а второй — одновременное протекание процессов возгонки с деструкцией амина и окисление продуктов термоліза, которые сопровождаются значительным экзоэффектом.

Следует также остановиться на некоторых различиях термической диссоциации соединений с Ph. Так, если для комплекса  $Pb(BF_4)_2 \cdot 4Ph$  термическое разложение соединения начинается с 320 °С, причем процессы потери  $BF_3$ , возгонки и деструкции амина протекают одновременно, то для соединения  $Pb(BF_4)_2 \cdot 2Ph$  в интервале 360 — 520 °С происходит лишь потеря  $BF_3$  и только после 520 °С начинается разложение органического лиганда и наблюдается основная потеря массы. Такие отличия в процессах термической диссоциации несомненно подтверждают выводы, сделанные выше на основании ИК-спектроскопических данных, о различном характере координации 1,10-фенантролина в рассматриваемых соединениях.

Как видно из табл. 3, общая потеря массы при максимальной температуре меньше 100 %.

Это, вероятно, объясняется образованием твердых остатков оксидов и фторидов металла, а также продуктов деструкции лигандов.

**РЕЗЮМЕ.** Синтезовано комплексні тетрафторборати свинцю (II) з азотвмісними органічними основами, встановлено склад одержаних сполук. За допомогою ІЧ-спектроскопії доведено можливість включення групи  $BF_4^-$  у внутрішню сферу комплексу. На основі даних диференціально-термічного аналізу запропоновано механізм термолізу синтезованих сполук.

**SUMMARY.** The tetrafluoroborate complexes of plumbum (II) with nitrogen organic basis have been synthesised. The stoichiometry of this compounds have been found. The possibility of the coordination of the group  $BF_4^-$  have been proved using IR-spectroscopy. The mechanism of the thermolise of the synthesised compounds have been proposed on the basis of thermogravimetric data.

1. Brown D. S., Lee J. D., Melsom B. G. A. // Chem. Comm. -1967. -P. 369—371.
2. Rosenthal M. R., Russell S. D. // In. Chem. -1965. -4, № 6. -P. 840—844.
3. Sorrell T. N. // J. Inorg. Chem. -1984. -23, № 2. -P. 190—194.
4. West D. X., Wen-Hao Wang // J. Inorg. and Nucl. Chem. -1981. -43, № 10. -P. 2307—2311.
5. Landers A. E. // Inorg. Chim. Acta. -1982. -59, № 2. -P. 41—45.
6. Gefland L. S. // J. Inorg. Chem. -1981. -43. -P. 1981—1984.
7. Tomlinson A. A. G., Bonamico M. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. -1972. -17. -P. 1671—1674.
8. Okawara R., Hathaway B. J., Webster D. E. // Proc. Chem. Soc. -1963. -P. 13—17.
9. Чеботарев А. Н., Шестакова М. В., Дербаклова Т. М. // Журн. неорган. химии. -1993.-38, № 2. -С. 272—275.
10. Гарновский А. Д., Осипов О. А., Шейнкер В. Н. // Координац. химия. -1980. -6, № 1. -С. 3—26.
11. Паладе Д. М., Попов Ю. Л., Ильина Е. С. // Журн. неорган. химии. -1972. -17, № 2. -С. 438—443.
12. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
13. Foley J., Keimefick D., Phelan D. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. -1983. -P. 2333—2338.

Одесский государственный университет им. И. И. Мечникова

Поступила 11.12.98

УДК 541.183.24; 546.04

Г. М. Зайцева, В. В. Стрелко, В. М. Зайцев, Ю. В. Холін, Т. В. Ковальчук

## МЕХАНІЗМ СОРБЦІ ІОНІВ МЕТАЛІВ СИЛКАГЕЛЕМ З КОВАЛЕНТНО ЗАКРІПЛЕНИМИ ГРУПАМИ *bis*-N,N'-*(*ДИБУТИЛ)-N''-ПРОПІЛ-ФОСФОРТІОТРИАМІДУ

Досліджено взаємодію силкагелю з ковалентно закріпленим *bis*-N,N'-*(*дибутил)-N''-*(*пропіл)-фосфортіотриамідом (I) з іонами  $Hg^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  та  $Ni^{2+}$ . Показано, що вилучення більшості іонів металів відбувається завдяки комплексоутворенню із закріпленими групами фосфортіотриаміду. Іони заліза (III) та лантану поглинаються за іонообмінним механізмом. Встановлено, що на поверхні утворюються комплекси складу  $ML$  (мідь, цинк) та  $ML_2$  (кадмій, свинець).

© Г. М. Зайцева, В. В. Стрелко, В. М. Зайцев, Ю. В. Холін, Т. В. Ковальчук, 2000