

УДК 546.97+66.095.34

В.И. Пехньо, В.В. Бонь, С.И. Орысык

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ РОДИЯ (III) С ГИДРОКСИАЗОМЕТИНАМИ

Получены и физико-химическими методами исследованы четыре новых комплексных соединения Rh (III) с потенциально тридентатными гидроксиазометинами. Показано, что в зависимости от условий синтеза формируются координационные соединения катионного, анионного или молекулярного типов. В определенных условиях происходит разрушение лиганда на фрагменты с координацией их к металлу и образованием аддукта.

Гидроксиазометины и металлохелаты на их основе привлекают внимание химиков из-за особенностей их строения и химических свойств. Проведенные работы по синтезу и исследованию свойств и строения как лигандов, так и металлокомплексов внесли весомый вклад в развитие координационной химии [1—5]. Вместе с тем, работ по комплексообразованию платиновых металлов с основаниями Шиффа довольно мало. Хотя особенности химии и лигандов, и благородных металлов предполагают возможность синтеза новых разнотипных, необычного состава и строения соединений, которые, уже исходя из свойств исходных компонентов синтеза, могут проявить свойства, ценные в практическом отношении [6—8].

В данной работе в качестве лигандов использованы HL^1 — 2-(3-пиридилметилиминометил)фенол и HL^2 — 2-(2-пиридилиминометил)фенол. В их составе три потенциальных донорных центра — кислород гидроксильной группы, азот азометиновой группировки и азот пиридинового кольца, определяющие координационную способность лигандов, которая зависит от условий синтеза — pH среды, температуры, времени проведения реакции и стехиометрии исходных компонентов [9]. Сами лиганды в различных средах проявляют различную устойчивость. В определенных условиях они разрушаются на исходные компоненты и возникает возможность темплатного синтеза — образования продуктов взаимодействия с возникшими фрагментами исходного соединения Шиффа. Таким образом, в зависимости от условий синтеза и модификации донорных атомов функциональных групп азометины могут вступать в реакцию комплексообразования как моно-, би- и полидентатные лиганды. Изменение pH среды в результате синтеза приводит к изме-

нению не только координационной способности лиганда, но и исходной формы родия — от гексакоординированной ионами хлора до различных гидроксоформ [2].

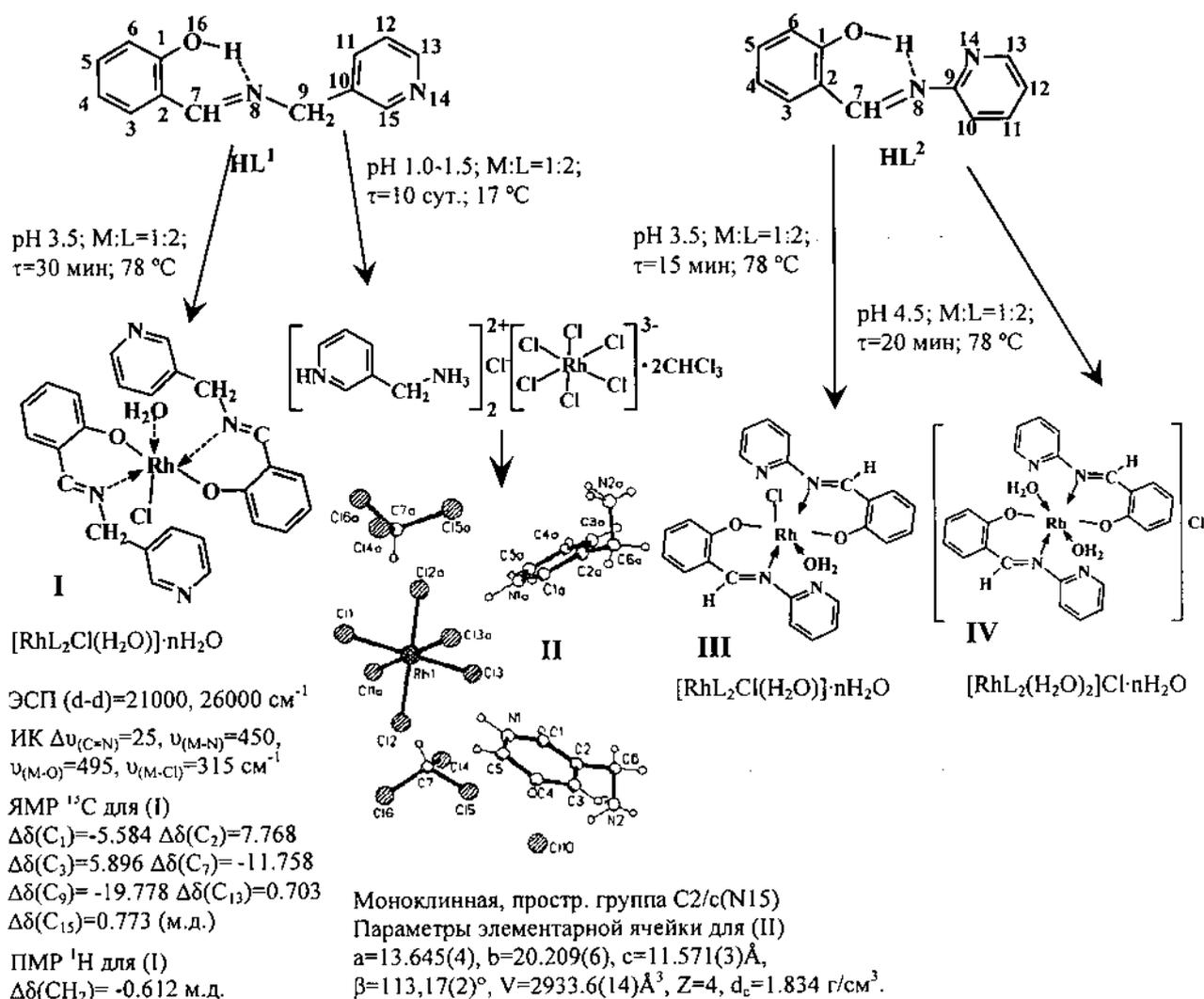
Условия проведения синтеза создают конкуренцию за место в ближайшем окружении металла как между донорными атомами основания Шиффа, так и между основаниями Шиффа в целом и присутствующими в растворе другими лигандами — молекулами воды и хлор-анионами. Вследствие этого в этих системах можно прогнозировать образование катионных, анионных, нейтральных комплексных частиц с моно-, би-, тридентатно координированными молекулами оснований Шиффа.

С приведенными основаниями Шиффа в зависимости от pH среды и температуры синтезированы комплексные соединения родия I—IV (схема 1).

Методом электрофореза, по смещению окрашенного пятна, установлена природа синтезированных комплексов — молекулярный (I, III), анионный (II) и катионный (IV) тип соединений.

Наличие в электронных спектрах соединений полос поглощения в области 21000 и 26000 см^{-1} , характеристичных для $d-d$ -переходов, и плеча при 39520 см^{-1} (электронный переход ${}^1A_2 \rightarrow {}^3E$ терма 3p) свидетельствует о квазиоктаэдрическом строении координационных узлов родия в комплексах. Здесь же, в области 38300 , 37700 и 35000 см^{-1} , проявились полосы поглощения координированных молекул лигандов, обусловленные $\pi \rightarrow \pi$ -переходами в ароматическом кольце и внутримолекулярным $\pi \rightarrow \pi$ -переходом C=N-групп [10].

Колебательные ИК-спектры соединений I, III и IV в области валентных колебаний Rh-L практически одинаковы. Во всех случаях наблюдается смещение $\sim 25 \text{ см}^{-1}$ частоты колебания C=N азометинового фрагмента в низкочастотную область



по сравнению с таковым для свободной молекулы (1575 cm^{-1}), что наряду с зафиксированным поглощением комплексов при 450 cm^{-1} свидетельствует о наличии в комплексе связи Rh–N, то есть координации молекулы лиганда по азометиновому атому азота. Кроме того, отсутствие в ИК-спектрах соединений полосы поглощения (ОН)-группировки свободного лиганда при 3100 cm^{-1} и проявление поглощения при 495 cm^{-1} означает, что в соединениях присутствует связь Rh–O [11]. На основании этих данных, исходя из состава комплексов, можно предположить, что две молекулы лиганда координированы к иону Rh бидентатно-циклически посредством атома азота азометиновой группы и атома кислорода депротонированной (ОН)-группы фенольного кольца. В пользу последнего свидетельствует и понижение pH среды при синтезе, что обусловлено выделением при

комплексообразовании двух протонов вследствие депротонизации молекул лиганда. Таким образом, четыре координационных места в окружении родия занимают молекулы лиганда, а оставшиеся два — ионы хлора и/или молекулы воды. Полосы поглощения валентных и деформационных колебаний пиридинового ядра 1625 , 1100 и 770 cm^{-1} при комплексообразовании не претерпевают изменений, что исключает участие пиридинового азота в комплексообразовании. Полосы валентных колебаний кристаллизационной воды в ИК-спектре проявились при 3400 cm^{-1} . В спектрах соединений I и III в низкочастотной области наблюдается полоса поглощения Rh–Cl при 315 cm^{-1} , в то же время она отсутствует в спектре IV.

Таким образом, можно предположить, что в образующихся квазиоктаэдрических комплексах родия I, III, IV молекулы лигандов координированы

Характеристики водородных связей в кристалле II

D–H...A	D–H	H...A	D...A	< (DHA)
	Å			
N(1)–H(1N)...Cl(3)	1.10 (6)	2.41(6)	3.279(4)	134(4)
N(1)–H(1N)...Cl(2)	1.10 (6)	2.46(6)	3.338(4)	135(4)
N(2)–H(21)...Cl(10)	0.92 (5)	2.19(5)	3.105(4)	176(4)
N(2)–H(22)...Cl(1)	0.898(8)	2.54(4)	3.309(4)	145(6)
N(2)–H(22)...Cl(2)	0.901(8)	2.54(6)	3.335(5)	147(7)
N(2)–H(23)...Cl(3)	0.901(8)	2.86(6)	3.575(5)	137(7)

бидентатноциклически атомами азота азометиновой группы и кислорода ароматического кольца. Оставшиеся два места в окружении родия в случае соединений I и III занимают ион хлора ν (Rh–Cl) и молекула воды. В случае соединения IV — две молекулы воды. Последнее согласуется с известными литературными данными о поэтапном замещении ионов хлора в комплексах гексахлорородата на молекулы воды с повышением pH среды.

Данные выводы о молекулярном строении комплексов согласуются с результатами спектров ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C . Для всех рассматриваемых соединений протонный сигнал, характерный для OH-группы свободных лигандов — 13.245 м.д. при комплексообразовании исчезает, а сигнал протона =CH-группы при седьмом углероде сдвигается на 0.612 м.д. в слабое поле. Кроме этого, в случае спектров ЯМР на ядрах ^{13}C по сравнению с таковыми для свободных молекул лигандов наблюдается значительное смещение сигнала ядер углерода C_1 – C_3 , C_7 и C_9 , что обусловлено возникновением при комплексообразовании связей Rh–N и Rh–O. При этом сигналы ядер углеродов (C_{13} и C_{15}) окружения азота пиридинового ядра остаются без изменений.

При комнатной температуре на границе раздела фаз выделен ионного типа гексахлорородат II, внешнесферными катионами которого выступают два пиридиновых ядра, положительный заряд в кристалле компенсирован анионом $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ и одним анионом хлора. Для соединения выполнен рентгено-структурный анализ (схема). В структуре — практически идеальный октаэдр, отклонение от углов 90° составляет не более 1.5° , длины связей Rh–Cl = 2.35–2.36 Å. Октаэдр окружен двумя плоскими пиридиновыми циклами (отклонение от плоской конфигурации составляет не более 0.005 Å). Некоторые структурные характеристики кристалла II приведены в таблице. Данные

рентгено-структурного анализа соединения занесены в кристаллографическую базу данных CCDC под номером 287880 и могут быть затребованы по адресу www.ccdc.cam.ac.uk.

Таким образом, можно утверждать что на образование комплексных соединений и аддукта Rh (III) с гидроксиазометинами и фрагментами их структуры в значительной степени влияют условия синтеза. Понижение pH среды до 1.0 и длительность проведения реакции комплексообразования (10 сут) приводят к разрушению оснований Шиффа до исходного амина, который координируется к металлу в виде аддукта II. При повышении pH среды до 4.5 и вариации времени и температуры нагревания системы образуются комплексы I, III молекулярного и IV катионного характера с бидентатноциклической координацией гидроксиазометинов через азометиновый азот и кислород депротонированной OH-группы фенольного ядра.

РЕЗЮМЕ. Одержано та фізико-хімічними методами досліджено чотири нові комплексні сполуки Rh (III) з потенційно тридентатними гідроксиазометинами. Показано, що в залежності від умов синтезу утворюються координаційні сполуки катіонного, аніонного або молекулярного типу. При певних умовах відбувається руйнування ліганду на фрагменти з координацією його до металу і утворенням адукту.

SUMMARY. A 4 new Rh (III) complex compounds with potentially 3-dentate hydroxoazomethines have been synthesized and investigated by physical-chemical methods. It is shown, that cationic, anionic or molecular types of complex compounds are formed depending on synthetic conditions. At the definite conditions destruction of the ligand take place with coordination to the metal by forming an adduct.

1. Гарновский А.Д., Бурлов А.С., Юсман Т.А. и др. // Координац. химия. -1995. -**21**, № 6. -С. 471–475.
2. Гарновский А.Д. // Там же. -1992. -**18**, № 7. -С. 675–699.
3. Sonmez M., Sekerci M. // Polysh. J. Chem. -2002. -**76**. -P. 907–915.
4. Wang J.-L., Zhang Sh.-M., Li Ai-X. // Ibid. -2003. -**77**. -P. 1053–1058.
5. Tai X.S., Yin X.H., Tan M.Y. // Ibid. -2003. -**77**. -P. 411–415.
6. Temel H., Taskin T., Sekerci M. // Журн. неорган. химии. -2004. -**49**, № 3. -С. 397–401.
7. Бубновская Л.Н., Вольгин М.Е., Ганусевич И.И. и др. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. общ-ва им. Д.И. Менделеева). -1998. - **42**, № 5. -С. 128–140.
8. Padhy S., Kauffman G.B. // Coord. Chem. Rev. -1985. -**63**. -P. 127–133.

9. Гарновский А.Д., Васильченко И.С. // Успехи химии. -2005. -74, № 3. -С. 211—235.
10. Ливер Э. Электронная спектроскопия неоргани-

ческих соединений. -М.: Мир, 1987.

11. Накамото Н. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1967.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 26.07.2006

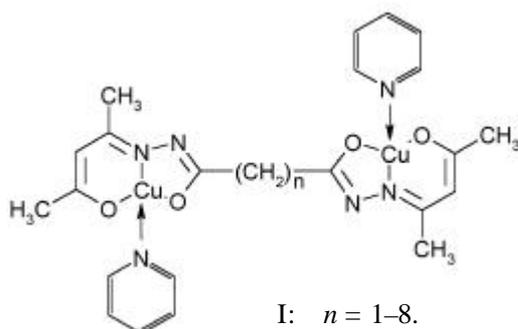
УДК 546.562 + 547.288.3 + 544.175

В.Ф. Шульгин, Е.Д. Мельникова, В.Я. Зуб, Г.М. Ларин

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭПР КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ (II) С АЦИЛДИГИДРАЗОНАМИ АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ β-ДИКЕТОНОВ

Синтезированы внутрикомплексные соединения меди (II) с ацилдигидразонами 3-метилпентандиона-2,4 и 6-пропилундекандиона-5,7 состава $Cu_2L \cdot mPy$, в которых координационные полиэдры соединены полиметиленовой цепочкой разной длины (от 1 до 4 звеньев). Установлено, что в спектрах ЭПР растворов исследуемых соединений наблюдается характерный для мономерных комплексов меди (II) изотропный сигнал СТС из 4 линий ($g = 2.132 - 2.146$, $a_{Cu} = (52.6 - 55.2) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$), свидетельствующий о независимом поведении парамагнитных центров.

Недавно в серии статей [1—5] были описаны результаты исследования методом спектроскопии ЭПР обменных взаимодействий между катионами меди (II) в биядерных комплексах ацилдигидразонов ацетилацетона (соединения I).



В комплексах данного типа координационные полиэдры связаны полиметиленовой цепочкой, система σ -связей которой, казалось бы, не должна проводить обменные взаимодействия. Тем не менее, в спектрах ЭПР растворов соединений I при $n=1-4$ регистрируется сигнал из семи линий СТС с соотношением интенсивностей 1:2:3:4:3:2:1. Спектры были интерпретированы как результат сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с двумя эквивалентными ядрами меди ($I = 3/2$). Увеличение длины полиметиленовой цепочки до 5—8 звеньев подавляет обменные взаимодействия, и в спектре ЭПР наблюдается обычный для мономерных комплексов меди (II) изотропный

сигнал из четырех линий СТС. Замена одной метильной группы на трифторметильную не препятствует обменным взаимодействиям, поэтому в спектрах ЭПР комплексов дигидразонов дикарбоновых кислот с $n=1-4$ и трифторацетилацетона по-прежнему наблюдается СТС от двух эквивалентных ядер меди. В то же время для аналогичных комплексов ацилдигидразонов гексафторацетилацетона обмен не реализуется; в спектрах ЭПР, независимо от длины полиметиленовой цепочки, наблюдается СТС от одного ядра меди [6].

С целью дальнейшего изучения обменных взаимодействий через полиметиленовую цепочку в комплексах меди (II) нами были получены и исследованы методом спектроскопии ЭПР координационные соединения гидразонов дикарбоновых кислот (от малоновой до адипиновой включительно) и 3-метилпентандиона-2,4, а также 6-пропилундекандиона-5,7 (соединения II и III) (схема ниже).

Исследуемые комплексы синтезированы взаимодействием гидразидов дикарбоновых кислот с соответствующими β -дикетонами и ацетатом меди (II) по описанной ранее [1] методике. Дикарбонильные соединения получены стандартными методами [7, 8].

По данным элементного анализа состав комплексов отвечает формуле $Cu_2L \cdot mPy$ (в номере соединения первая цифра указывает его тип, вторая — длину полиметиленовой цепочки).

© В.Ф. Шульгин, Е.Д. Мельникова, В.Я. Зуб, Г.М. Ларин, 2007