

УДК 546.289.131+654.49 +544.18

Н.В. Шматкова, И.И. Сейфуллина, Л.Н. Огниченко, В.Е. Кузьмин

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ХЕЛАТОВ Ge (IV) С ПИРИДИНОИЛГИДРАЗОНАМИ АРОМАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ

Приведены данные о составе, способе координации и структурах комплексов Ge (IV) с α -, β -, γ -пиридиноилгидразонами 2-гидроксibenз-(H₂Ls: α – H₂Ps, β – H₂Ns, γ – H₂Is) и 2-гидрокси-1-нафт-(H₂Lnf: α – H₂Pnf, β – H₂Nnf, γ – H₂Inf)альдегидов: [GeCl₂(CH₃OH)(Ps-HCl)] (I), [GeCl₂(CH₃OH)(Ns-HCl)]CH₃OH (II), [Ge(Ls-HCl)₂] (III–V) и [Ge(LnfHCl)₂] \cdot nH₂O (VI–VIII). Установлено, что во всех комплексах реализуется тридентатная координация через азометиновый атом азота и кислороды оксиазинной и окси-групп, при этом лиганд связывается в виде гидрохлорида. Для оценки полученных результатов проведен теоретический анализ относительной устойчивости и геометрических параметров комплексов I–VIII и структур, смоделированных на основе экспериментальных данных. Проведены квантово-химические расчеты полуэмпирическим методом PM3, а также методом DFT.

В ходе систематического исследования комплексообразования GeCl₄ с α -, β -, γ -пиридиноилгидразонами 2-гидроксibenз-(H₂L: α – H₂Ps, β – H₂Ns, γ – H₂Is) и 2-гидрокси-1-нафт-(H₂Lnf: α – H₂Pnf, β – H₂Nnf, γ – H₂Inf)альдегидов был накоплен массив экспериментальных данных о способах получения, составе и структуре образующихся комплексов. Так, при взаимодействии GeCl₄ с H₂Ps и H₂Ns в метаноле были получены комплексы с мольным соотношением Ge : лиганд, равным 1:1, состава [GeCl₂(CH₃OH)(Ps-HCl)] (I), [GeCl₂(CH₃OH)(Ns-HCl)]CH₃OH (II) и соотношением 1:2 состава [Ge(Ps-HCl)₂] (III) и [Ge(Ns-HCl)₂] (IV) [1, 2]. В отличие от этих гидразонов с H₂Is, независимо от мольного соотношения реагирующих компонентов, был выделен комплекс одного состава [Ge(Is-HCl)₂] (V) (рис. 1) [3].

Методами ИК- и ¹H ЯМР-спектроскопии было установлено, что во всех комплексах реализуется тридентатная координация через азометиновый атом азота и кислороды оксиазинной и окси-групп, при этом лиганд связывается в виде гидрохлорида (рис. 1).

Методом РСА было установлено, что кристаллические структуры [GeCl₂(CH₃OH)(Ps-HCl)] \cdot 0.5CH₃OH и [GeCl₂(CH₃OH)(Ns-HCl)]CH₃OH состоят из комплексных частиц (GeCl₂(CH₃OH)-

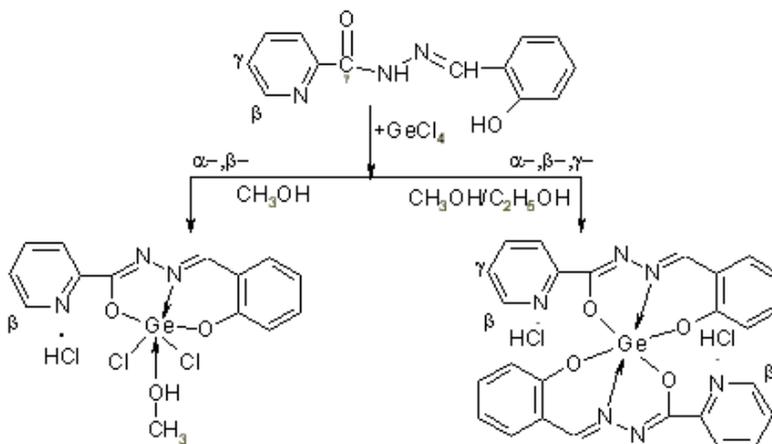


Рис. 1. Схема взаимодействия GeCl₄ с пиридиноилгидразонами.

(Ps-H)⁺ и (GeCl₂(CH₃OH)(Ns-H))⁺ с положительным зарядом, сосредоточенным на протонированном атоме азота пиридинового кольца, а также изолированных анионов Cl⁻(3) и неупорядоченных молекул CH₃OH. Координационный полиэдр {GeCl₂O₃N} формируется за счет двух атомов хлора, азометинового атома азота N(3) и двух атомов кислорода оксиазинной O(1) и депротонированной гидроксо-O(2)-групп лиганда, а также кислорода O(3) молекулы метанола (рис. 2, 3). Реализуется искаженный октаэдр, в котором аксиальные связи Ge(1)–Cl(2) и Ge(1)–O(3) значительно длиннее аналогичных экваториальных (Ge(1)–O(1), Ge(1)–O(2), Ge(1)–Cl(1) (табл. 1). Сле-

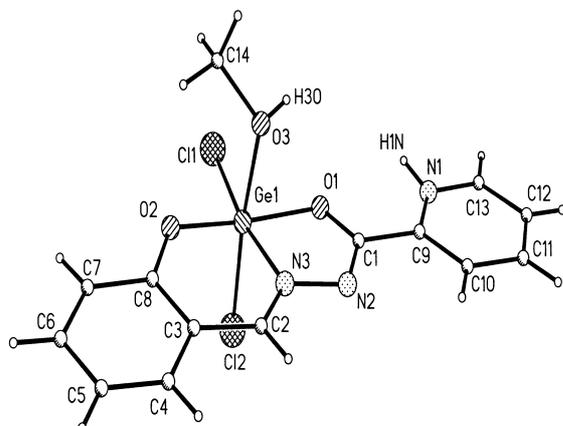


Рис. 2. Структура $(\text{GeCl}_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{Ps}\cdot\text{H}))^+$.

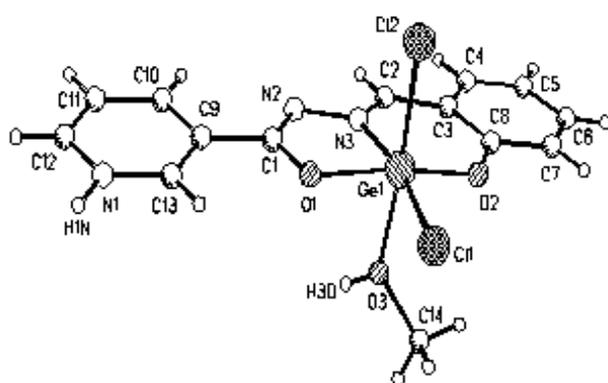


Рис. 3. Структура $(\text{GeCl}_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{Ns}\cdot\text{H}))^+$.

дует отметить, что при взаимодействии GeCl_4 с указанными гидразами (H_2Ls) в этаноле независимо от соотношения исходных компонентов образуются комплексы одного состава $\text{Ge} : \text{H}_2\text{Ls} = 1:2$ $[\text{Ge}(\text{Ls}\cdot\text{HCl})_2]$ (III–V) (рис. 1) [3].

Прослежено влияние замены альдегидного фрагмента в молекулах пиридиноилгидразонов (2-гидроксibenз- и 2-гидрокси-1-нафт-) на состав и строение образующихся комплексов. Оказалось, что с пиридиноилгидразами 2-гидрокси-1-нафталдегида (H_2Lnf) в метаноле и этаноле образуются комплексы только одного состава $\text{Ge} : \text{H}_2\text{Lnf} = 1:2$ — $[\text{Ge}(\text{Lnf}\cdot\text{HCl})_2]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (VI–VIII), при этом способ координации и протонированная форма лиганда сохраняются (рис. 4) [4].

Указанное строение было подтверждено РСА комплекса с изоникотиноилгидразоном $[\text{Ge}(\text{Inf}\cdot\text{HCl})_2]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (VIII) (рис. 5). Координационный полиэдр (VIII) представляет собой немного искаженный октаэдр (валентные углы, центрированные на этом атоме, варьируются в диапазонах $81.4(1)$ – $95.8(1)^\circ$ и $174.1(3)$ – $172.83(9)^\circ$). Атом германия образует четыре аксиальные связи с атомами кислорода и две экваториальные с атомами азота, которые, по всей видимости, можно рассматривать как гипервалентные (табл. 1). Связи атома германия с атомами кислорода O(1) и O(2) неэквивалентны. Так, наблюдается удлинение связей $\text{Ge}(1)\text{--O}(1)$ до $1.902(2)$ Å (A), $1.904(2)$ Å (B) по сравнению с $\text{Ge}(1)\text{--O}(2)$ $1.848(2)$ Å (A), $1.856(2)$

Т а б л и ц а 1

Результаты расчета энергии и геометрических параметров комплексов 1, 2, 3, 7–15 с использованием метода DFT

Номер структуры	Расчет HyperChem (данные РСА для комплексов I, II, VIII)						
	E (DFT), ккал/моль	$d(\text{Ge}\text{--O}(1))$, Å	$d(\text{Ge}\text{--O}(2))$, Å	$d(\text{Ge}\text{--N}(3))$, Å	$d(\text{Ge}\text{--O}(3))$, Å	$d(\text{Ge}\text{--Cl}(1))$, Å	$d(\text{Ge}\text{--Cl}(2))$, Å
1	–2464772.0	2.032	1.987	2.104	1.824	2.289	2.224
I		(1.909)	(1.823)	(1.972)	(2.048)	(2.146)	(2.234)
2	–2464774.4	2.029	1.989	2.111	1.824	2.285	2.222
II		(1.901)	(1.831)	(1.976)	(2.046)	(2.189)	(2.233)
3	–2464773.0	2.028	1.995	2.113	1.823	2.284	2.221
		$d(\text{Ge}\text{--O}(1))^*$	$d(\text{Ge}\text{--O}(2))^*$	$d(\text{Ge}\text{--N}(3))^*$	$d(\text{Ge}\text{--O}(1))^{**}$	$d(\text{Ge}\text{--O}(2))^{**}$	$d(\text{Ge}\text{--N}(3))^{**}$
10	–2519540.1	1.930	1.969	1.895	1.927	1.896	1.969
11	–2519545.3	1.935	1.968	1.891	1.935	1.892	1.967
12	–2519544.5	1.934	1.966	1.893	1.936	1.891	1.967
VIII		(1.902)	(1.937)	(1.856)	(1.904)	(1.856)	(1.944)

* Геометрические характеристики для лиганда 1; ** для лиганда 2.

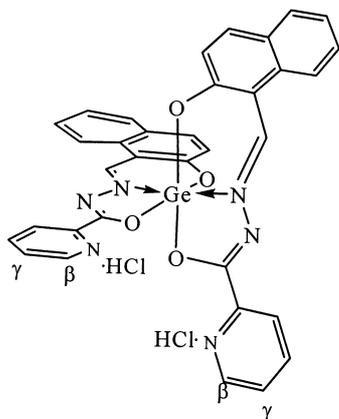


Рис. 4. Строение комплексов состава $[Ge(Lnf-HCl)_2] \cdot nH_2O$ (VI–VIII).

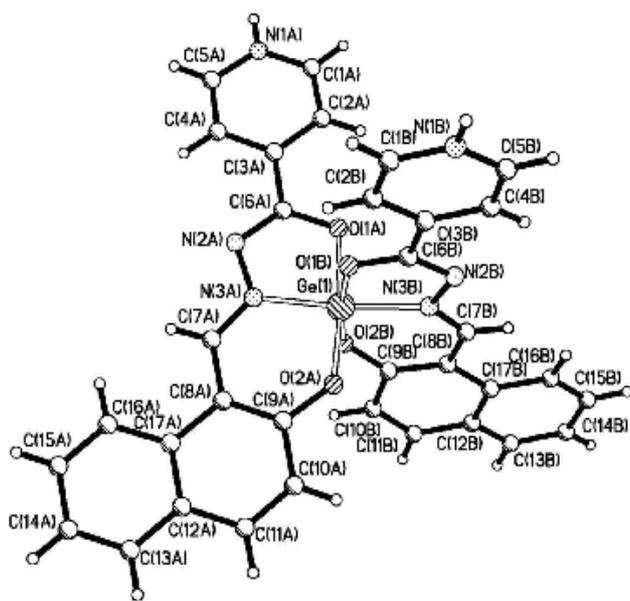


Рис. 5. Строение комплексной частицы $[Ge(Inf-H)_2]$ в составе $Ge(Inf-HCl)_2 \cdot 5H_2O$ (VIII).

Å (B), которое сопровождается укорочением связей O(1)–C(6) до 1.319(3) Å (A), 1.311(4) Å (B) по сравнению с O(2)–C(9) 1.333(3) Å (A), 1.323(4) Å (B).

Молекулы лигандов в соединении VIII представляют собой моноанионы с двумя формальными отрицательными зарядами, локализованными на атомах кислорода и положительным зарядом, локализованным на гетероцикле.

В результате полученных экспериментальных данных о комплексообразовании $GeCl_4$ с α -, β -, γ -пиридиноилгидразами 2-гидроксibenз- и 2-гидрокси-1-нафтаальдегидов было обнаружено, что:

– в случае α - и β -положения атома азота пиридинового кольца в H_2Ls образуются комплексы с мольным соотношением $Ge : H_2Ls = 1:1$ и $1:2$, а для γ — комплексы только состава $1:2$;

– замена альдегидного фрагмента (2-гидроксибенз- на 2-гидрокси-1-нафт-) в молекулах пиридиноилгидразонов приводит к образованию комплексов только состава $Ge : H_2Lnf = 1:2$;

– атом азота гетероцикла в H_2Ps , также как и в H_2Ns и H_2Is , протонируется, а не связывается с германием.

Для анализа полученных результатов был проведен теоретический анализ относительной устойчивости и геометрических параметров структур 1–15 (рис. 6, 7). Для таких структур были проведены квантово-химические расчеты полуэмпирическим методом PM3, а также методом DFT (Density Functional Theory) с использованием программы Hyperchem 7.5 [5].

Предварительно, в соответствии с экспериментальными данными PCA о пространственной организации донорных атомов лигандов в октаэдрическом полиэдре германия в комплексах I, II были смоделированы структуры 1, 2 и 3 (рис. 6).

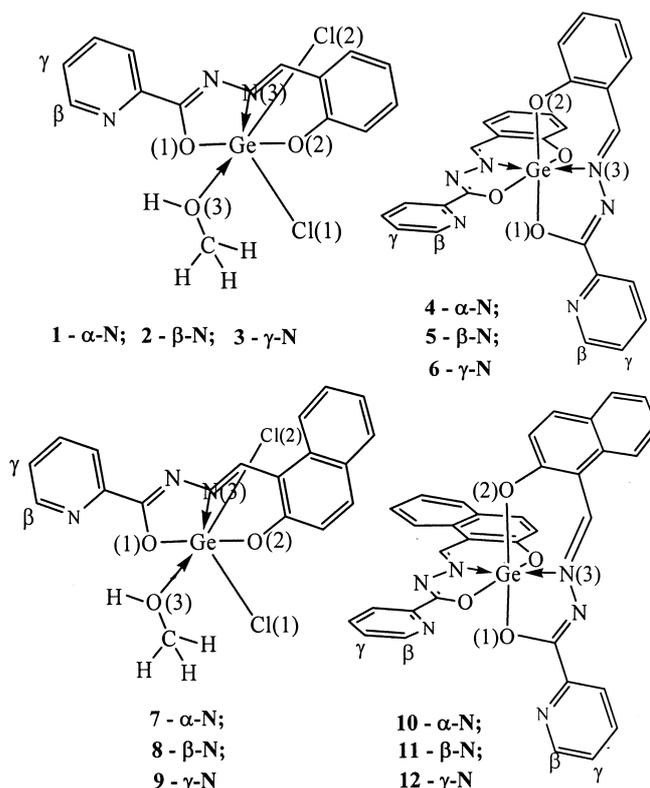


Рис. 6. Схемы структур комплексов 1–12.

Т а б л и ц а 2

Данные геометрических параметров комплексов 4, 5, 6, 15 в результате расчета полуэмпирическим методом PM3

Связь	4	5	6	15			
	$d(\text{связи}), \text{Å}$	$d(\text{связи}), \text{Å}$	$d(\text{связи}), \text{Å}$	Связь	$d(\text{связи}), \text{Å}$	Валентные углы, град	
Ge–O(1)*	1.889	1.889	1.889	Ge–N(1)*	2.023	Cl(1)–Ge–N(1)**	174.7
Ge–O(2)*	1.854	1.852	1.853	Ge–O(1)*	1.834	O(1)*–Ge–O(1)**	158.0
Ge–N(3)*	1.946	1.943	1.942	Ge–N(1)**	2.413	N(1)*–Ge–Cl(2)	173.0
Ge–O(1)**	1.889	1.889	1.889	Ge–O(1)**	1.830	N(1)*–Ge–O(1)**	81.0
Ge–O(2)**	1.854	1.852	1.853	Ge–Cl(1)	2.259	O(1)*–Ge–Cl(2)	96.1
Ge–N(3)**	1.946	1.943	1.942	Ge–Cl(2)	2.262	Cl(1)–Ge–N(1)*	81.5
$E(\text{PM3}), \text{ккал/моль}$	–18.3	–21.9	–20.4		–57.7		

* Геометрические характеристики для лиганда 1; ** для лиганда 2.

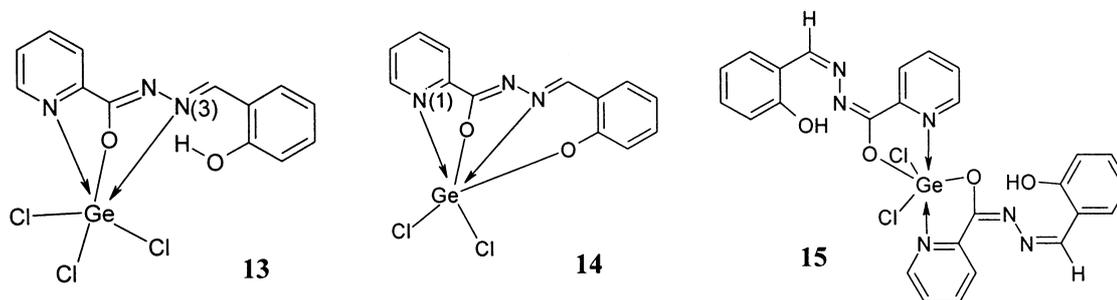


Рис. 7. Схемы возможных типов комплексов германия (IV) с H_2Ps состава $[\text{GeCl}_3(\text{HPs})]$ (13), $[\text{GeCl}_2(\text{Ps})]$ (14), $[\text{GeCl}_2(\text{HPs})_2]$ (15).

В результате расчетов полуэмпирическим методом PM3 была установлена их энергетическая выгодность, данные о длинах связей и величинах углов в полиэдре германия в структурах 1, 2 и 3 хорошо согласуются с результатами PCA комплексов I, II (см. табл. 1). Для комплексов состава $\text{Ge} : \text{H}_2\text{Ls} = 1:2$ подобный расчет также подтвердил энергетическую выгодность образования структур 4, 5 и 6 (рис. 6, табл. 2). Для комплексов 1–6 методом DFT были получены аналогичные результаты.

Однако обнаруженная энергетическая выгодность структур 1–6 не позволяет объяснить, почему с изоникотиноилгидразоном нам не удалось выделить смешанно-лигандный комплекс со структурой 3. Видимо, решающую роль в этом случае играет меньшая растворимость комплекса со структурой 6 по сравнению с 3, также существующем в реакционной среде.

Подобная работа была проделана и с комплексами германия с α -, β -, γ -пиридиноилгидразонами 2-гидрокси-1-нафт- $(\text{H}_2\text{Lnf}: \alpha - \text{H}_2\text{Pnf}, \beta - \text{H}_2\text{Nnf},$

$\gamma - \text{H}_2\text{Inf})$ альдегидов. Предварительно были смоделированы соответствующие комплексы состава $\text{Ge} : \text{H}_2\text{Lnf} = 1:1$ (структуры 7–9) и 1:2 (структуры 10–12). В результате расчетов полуэмпирическим методом PM3 не удалось объяснить причину того, что комплексы H_2Pnf , H_2Nnf и H_2Inf состава 1:2 образуются, а состава 1:1 — не образуются. Все комплексы были энергетически выгодны, и не наблюдалось никаких искажений геометрических параметров. В связи с этим нами был проделан более подробный расчет методом DFT. При оптимизации методом DFT структур 7, 8 и 9 наблюдается значительное увеличение длины связи Ge–O(3), происходит сильное искажение октаэдрической конфигурации, и образование таких комплексов энергетически не выгодно. Наряду с этим, в результате расчетов соответствующих характеристик для структур 10–12 была подтверждена энергетическая выгодность образующихся на практике комплексов $[\text{Ge}(\text{Lnf} \cdot \text{HCl})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (VI–VIII) (рис 4), а также хорошее

согласование основных длин связей и валентных углов для структур 10—12 и экспериментальных данных для $[\text{Ge}(\text{InCl})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (VIII) (табл. 1).

Учитывая характерное для германия (IV) координационное число, равное шести, для пиколиноилгидразона H_2Ps была также проанализирована возможность образования некоторых альтернативных структур с участием азота гетероцикла (рис. 7).

Были смоделированы структуры 13, 14 и 15, в которых атом азота гетероцикла участвует в замыкании пятичленного цикла, связываясь при этом с германием. В результате расчета полуэмпирическим методом PM3 для структур 13 и 14 (три- и тетрадентатный лиганд) было обнаружено, что данные комплексы не образуются, поскольку расчет показывает отсутствие связей $\text{Ge}-\text{N}(3)$ в 13 и $\text{Ge}-\text{N}(1)$ в 14 (рис. 8).

То есть, несмотря на возможность замыкания с германием дополнительного пятичленного цикла, в данном случае атом азота гетероцикла не участвует в координации. Именно поэтому нами были получены комплексы I, VI (рис. 1) с тридентатноциклической координацией через азометиновый атом азота, кислороды оксиазинной и окси-групп и протонированной по пиридиновому атому азота формой лиганда.

В результате расчетов полуэмпирическим методом PM3 для структуры 15 с бидентатной координацией H_2Ps была обнаружена неравноценность длин связей $\text{Ge}-\text{N}(1)^*$ и $\text{Ge}-\text{N}(1)^{**}$ и валентных углов, что приводит к искажению октаэдра (рис. 9, табл. 2). Этим, по-видимому, и объясняется, почему на практике при соотношении реагирующих компонентов $\text{GeCl}_4 : \text{H}_2\text{Ps} = 1:2$ такой комплекс не был получен.

Таким образом, результаты квантово-химических расчетов подтверждают энергетическую устойчивость координационных соединений германия (IV), полученных экспериментально. Обнаружено, что образование комплексов германия с гидразонами 2-гидрокси-1-нафтальдегида состава $\text{Ge} : \text{H}_2\text{Lnf} = 1:1$ энергетически не выгодно, а протонирование пиридинового атома азота в пиколиноилгидразоне предпочтительно по сравне-

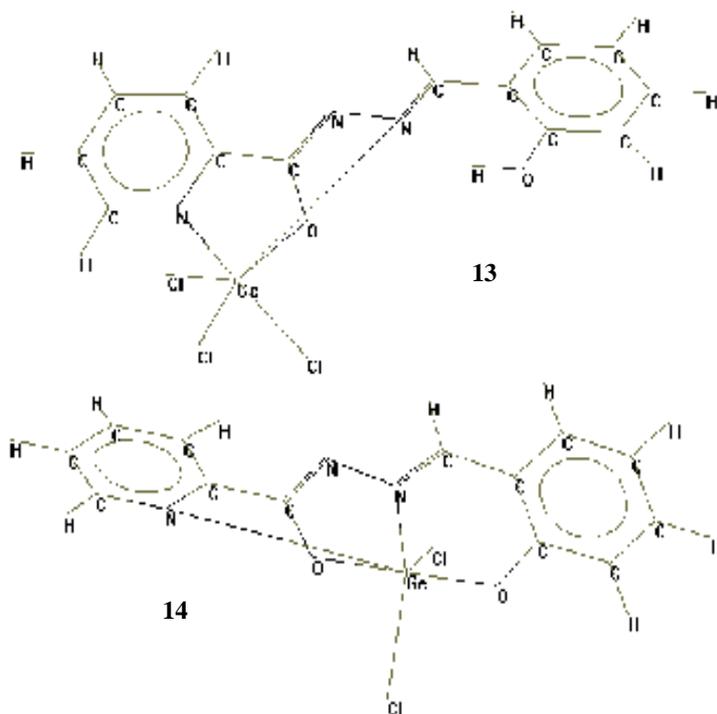


Рис. 8. Структуры комплексов 13 и 14 в результате расчета.

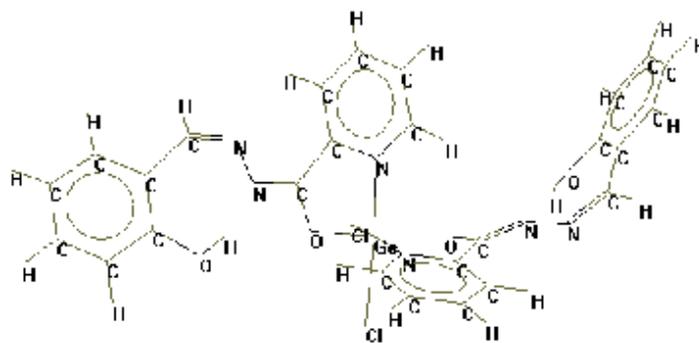


Рис. 9. Структура комплекса 15.

нию с вовлечением его в координацию независимо от проявляемой при комплексообразовании с германием дентатности лиганда H_2Ps .

Авторы выражают благодарность за проведенные РСА О.В. Шишкину (НКТ "Институт монокристаллов" НАН Украины) и З.А. Стариковой (ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН).

РЕЗЮМЕ. Наведено дані про склад, спосіб координації і структуру комплексів Ge (IV) з α -, β -, γ -піридиноїлгидразонами 2-гідроксибенз- (H_2Ls : α - H_2Ps , β - H_2Ns , γ - H_2Is) і 2-гідрокси-1-нафт- (H_2Lnf : α - H_2Pnf ,

β – H_2Nnf , γ – H_2Inf)альдегідів: $[GeCl_2(CH_3OH)(P-HCl)]$ (I), $[GeCl_2(CH_3OH)(Ns-HCl)]CH_3OH$ (II), $[Ge(Ls-HCl)_2]$ (III–V) і $[Ge(Lnf-HCl)_2] \cdot nH_2O$ (VI–VIII). Встановлено, що в усіх комплексах реалізується тридентатна координація через азометинний атом нітрогену і атоми оксигену оксазинної та окси-груп, при цьому ліганд зв'язується у вигляді гідрохлориду. Для оцінки отриманих результатів проведено теоретичний аналіз відносної стійкості та геометричних параметрів комплексів I–VIII та структур, які змодельовані на основі експериментальних даних. Проведено квантово-хімічні розрахунки полумпіричним методом PM3, а також методом DFT.

SUMMARY. The data on the composition, coordination mode and structures of Ge (IV) complexes with 2-hydroxybenz- (H_2Ls : α – H_2Ps , β – H_2Ns , γ – H_2Is) and 2-hydroxynaphthaldehyde- (H_2Lnf : α – H_2Pnf , β – H_2Nnf , γ – H_2Inf) α -, β -, γ -pyridinoylhydrazones are given: $[GeCl_2(CH_3OH)(Ps-HCl)]$ (I), $[GeCl_2(CH_3OH)(Ns-HCl)]CH_3OH$ (II), $[Ge(Ls-HCl)_2]$ (III–V) and $[Ge(Lnf-HCl)_2] \cdot nH_2O$ (VI–

VIII). In all complexes ligands is coordinated through nitrogen atoms of azomethin group and oxygens of oxazin and oxy-groups. The quantum-chemical calculation of relative stability and geometrics of complexes I–VIII and modeled on the experimental data structures by semi empirical method PM3 and DFT method has been carried out.

1. Сейфуллина И.И., Шматкова Н.В., Старикова З.А. // Журн. неорган. химии. -2005. -50, № 11. -С. 1676—1682.
2. Сейфуллина И.И., Шматкова Н.В., Старикова З.А. // Там же. -2004. -49, № 3. -С. 401—407.
3. Сейфуллина И.И., Шматкова Н.В., Марцинко Е.Э. // Координац. химия. -2004. -30, № 3. -С. 228—234.
4. Сейфуллина И.И., Шматкова Н.В., Шишкин О.В., Зубатюк Р.И. // Журн. неорган. химии. -2007. -52, № 4. -С. 486—494.
5. Hyperchem 7.5 software Hypercube Inc., 1115, NW 4th Street, Gainesville, FL 32601 USA. Trial version from <http://www.hypercube.com>.

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

Поступила 20.09.2008

УДК 546.34'43'654'73

С.А. Неділько, І.В. Фесич, О.Г. Дзязько, В.О. Дрозд, І.Л. Багінський

ПРОВІДНІ ВЛАСТИВОСТІ ЗАМІЩЕНИХ КОБАЛЬТАТІВ У СИСТЕМІ Li—La—Ba—Co—O

Вивчено процеси фазоутворення в системі Li—La—Ba—Co—O. Методами ІЧ-спектроскопії та термогравіметричного аналізу встановлено, що взаємодія між оксидами відбувається дуже повільно і лише вище 800 °С спостерігається утворення складних оксидів. Йодометричним титруванням вивчено зміну окисно-відновного стану кобальту в процесі термообробки на повітрі близько 15 год при температурі 850 °С та встановлено, що зі збільшенням ступеня заміщення x ступінь окиснення кобальту зменшується. Методами рентгенофазового аналізу, електронної скануючої мікроскопії досліджено мікроструктуру та фазовий склад зразків. У концентраційному інтервалі $0 \leq x \leq 0.25$ знайдено перехід електричних властивостей: напівпровідник—метал—напівпровідник, що є наслідком неоднакового перекриття енергетичних зон у зонній структурі матеріалів при рості кількості допованого агента.

Зростання інтересу до перовскітоподібних сполук та їх заміщених аналогів пов'язано із отриманням на їх основі нових функціональних матеріалів для сучасної електроніки та техніки. Завдяки можливості широкого варіювання електричних, магнітних і каталітичних властивостей у результаті гетеровалентного заміщення La в $LaCoO_3$, складні оксиди складу $A_{1-x}B_xCoO_{3\pm\delta}$ ($A = PЗЕ$; $B = Ca, Sr, Ba$) знаходять нині все більш широке застосування [1, 2].

Стійкість до окисного середовища, висока електропровідність допованих кобальтатів рідкіснозе-

мельних елементів дозволяють застосовувати їх як електродні матеріали високотемпературних паливних елементів, катоди для CO_2 -лазерів. Висока каталітична активність цих сполук у реакціях окиснення широко використовується при створенні каталізаторів для окиснення CO у двигунах внутрішнього згорання. Відкриття в плівках складних манганітів лантану ефекту гігантського магнітоопору привело до можливості використання даного типу матеріалів для створення елементів пам'яті [3, 4].

Тверді розчини $La_{1-x}Ba_xCoO_{3-\delta}$ достатньо

© С.А. Неділько, І.В. Фесич, О.Г. Дзязько, В.О. Дрозд, І.Л. Багінський, 2009