

На правах рукописи

Ромашкина Екатерина Петровна

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ,
СОДЕРЖАЩИХ МОНО- И ПОЛИГИДРОКСОФЕНОЛЫ**

02.00.01- неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва

2012

Работа выполнена на кафедре общей химии факультета физико-математических и естественных наук Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Российский университет дружбы народов»

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор

Ковальчукова Ольга Владимировна

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор

Горичев Игорь Георгиевич

(ФГБОУ ВПО МПГУ)

доктор химических наук, профессор

Савинкина Елена Владимировна

(ФГБОУ ВПО МИТХТ им. М.В. Ломоносова)

Ведущая организация:

ФГБУН ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН

Защита диссертации состоится 29 мая 2012 года в 15 час. 30 мин. на заседании Совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.203.11 при Российском университете дружбы народов по адресу: 117923, Москва, ул. Орджоникидзе, д. 3, зал № 2.

С диссертацией можно ознакомиться в Учебно-научном информационном библиографическом центре Российского университета дружбы народов по адресу: 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6.

Автореферат разослан ___ апреля 2012 года.

Ученый секретарь Совета по защите докторских и кандидатских диссертаций, кандидат химических наук, доцент



В.В. Курилкин

ВВЕДЕНИЕ¹

Актуальность проблемы. Одним из разделов координационной химии является синтез и исследование свойств комплексных соединений металлов с гидроксиароматическими лигандами, которые имеют свой спектр биологической и каталитической активности. Так, соединения, содержащие гидроксильные группы фенольного типа, являются антиоксидантами, обладают антитоксическими свойствами, влияют на иммунные реакции и размножение клеток. Выявлена способность ряда комплексов железа с полигидроксисоединениями проникать сквозь мембраны клеток эритроцитов и гепатоцитов, что делает их перспективными лекарственными препаратами для удаления избыточного железа из организма. Широко известна каталитическая активность комплексных соединений при проведении важнейших органических реакций (полимеризация олефинов, раскрытие циклов и др.), в том числе и находящихся промышленное применение. Комплексы переходных металлов могут играть роль переносчиков групп атомов и целых молекул, закреплять молекулы в определенном положении, поворачивать их, поляризовать и т.п. Многие реакции, осуществляемые в условиях металлокомплексного катализа, обладают высокой регио- и стереоселективностью. В настоящее время даже трудно представить все возможности, которые открывает катализ комплексами переходных металлов перед органической химией.

Введение в состав гидроксиароматических систем дополнительных электронодонорных групп и заместителей приводят к появлению новых полезных свойств. Так, широко известно использование сульфамидных препаратов в качестве эффективных лекарственных средств, предупреждающих бактериальные инфекции, причем их активность увеличивается при переходе к металлокомплексам. Сульфамиды и их комплексные соединения применяются в медицинской практике в качестве диуретических, антиглаукомных и антиэпилептических препаратов. Ароматические соединения, содержащие одновременно гидроксильную группу и третичную аминогруппу, используются при производстве полимеров в качестве катализаторов реакций полимеризации. Гидроксиазосоединения фенильного и нафтильного рядов – широко и давно известные азокрасители и азокрасители для различного вида тканей, причем большинство из промышленных форм представляют собой так называемые металлокрасители и металлопигменты, являющиеся по сути комплексными соединениями.

Одновременное присутствие в органических молекулах нескольких функциональных групп (гидроксильных, amino-, азо-, сульфамидных) приводит к многообразию их молекулярных (азо-гидразонная таутомерия, цвиттер-ионные формы) и кислотно-основных превращений (нейтральные, анионные и катионные формы). Электронодонорные центры органических лигандов могут конкурировать между собой в процессе комплексообразования, что влечет за собой реализацию различных типов координации (моно-, би- и полидентатная, хелатная, мостиковая). В то же время известно, что биологическая и каталитическая

¹ Автор выражает искреннюю благодарность д.х.н., профессору Зайцеву Б.Е., к.х.н., доценту Рябову М.А. и к.х.н. Страшнову П.В. за помощь и поддержку в работе

активность соединений во многом определяется их пространственным и электронным строением.

Развитие в последнее время современных методов исследования (рентгеноструктурный анализ, квантово-химическое моделирование) и синтез новых гидроксисароматических соединений приводит к необходимости не только накопления экспериментального материала, но и обобщения имеющихся в литературе представлений, получения корреляционных зависимостей «строение – свойство» с целью разработки методов прогнозирования свойств и целенаправленного синтеза соединений с заданными свойствами.

Исходя из вышесказанного, разработка новых методов синтеза координационных соединений металлов с полифункциональными гидроксисароматическими молекулами, установление закономерностей их образования и взаимосвязи между строением и физико-химическими свойствами является одной из актуальных проблем современной химии координационных соединений.

Настоящая работа выполнена в соответствии с планом НИР РУДН – тематический план Министерства образования и науки РФ (021220-1-174 № гос. регистрации 01201154188) и поддержана грантами РФФИ 07-03-00020-а и 10-03-00003-а.

Постановка задачи и цели исследования. Анализ литературных данных показал, что в последние десятилетия наблюдается повышенный интерес к изучению строения и свойств полигидроксисароматических соединений, а также комплексных соединений металлов на их основе. Накопление экспериментального и теоретического материала, связывающего особенности формирования координационных узлов при изменении условий синтеза является важным шагом для предсказания полезных (биологических, каталитических) свойств металлокомплексов. В связи с этим целью настоящей работы явились модификация методик и синтез новых координационных соединений переходных металлов с моно- и полигидроксисароматическими лигандами, содержащие в качестве заместителей первичные и третичные аминогруппы, сульфамидные и азофрагменты, изучение их физико-химических свойств и установление зависимостей, связывающих физико-химические свойства с пространственным и электронным строением. Для достижения поставленной цели в рамках этой проблемы решались следующие задачи: а) определить условия образования комплексных соединений; б) по модифицированным методикам выделить индивидуальные координационные соединения и изучить их совокупностью физико-химических методов анализа; в) изучить таутомерные и ионные превращения исходных органических молекул, использованных в качестве лигандов, определить их строение в условиях реакций комплексообразования; г) используя современные квантово-химические методы, рассчитать электронные и геометрические свойства лигандов и их комплексов; д) установить зависимости, связывающие свойства полученных соединений с особенностями их электронного строения. В работе были использованы химические и физико-химические методы исследования: элементный, потенциометрический, термогравиметрический,

рентгенофазовый и рентгеноструктурный² анализы; ИК- и электронная спектроскопия; квантово-химические расчеты.

Научная новизна. По модифицированным методикам выделено и идентифицировано 26 новых комплексных соединений *d*-металлов с моно- и полигидроксиароматическими лигандами, содержащих в качестве заместителей первичные и третичные аминогруппы, сульфамидные и азофрагменты, установлен их состав и строение. Определены молекулярные и кристаллические структуры двух комплексных соединений, одной органической молекулы и трех ацидосолей. Определены таутомерные и ионные формы существования органических молекул в условиях комплексообразования, установлены их спектральные характеристики. Изучено комплексообразование в растворах, определены состав комплексов и константы их образования. Получены корреляции, связывающие устойчивость металлокомплексов с физическими и физико-химическими характеристиками ионов-комплексообразователей и органических лигандов. Проведено квантово-химическое моделирование металлохелатного узла азопроизводных метилфлороглуцина, на основании соответствия расчетных и экспериментальных данных предложено строение комплексных соединений.

Научное и практическое значение. Теоретические и экспериментальные результаты и выводы вносят вклад в координационную химию переходных металлов и металлокомплексов с полифункциональными гидроксиароматическими молекулами. Они могут быть использованы при исследовании родственных органических молекул и для разработки теории металлокомплексного катализа. Результаты работы (структурные, спектроскопические и электронные характеристики) войдут в соответствующие справочники, обзоры и монографии.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на Семинаре «New Trends in Research of Energetic Materials» (Чехия, Пардубице 2010 г.); XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011г.); XXII Симпозиуме «Современная химическая физика» (Туапсе 2010г.); Всероссийской научной конференции (с международным участием): «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва, РУДН, 2011 г.); 45 Всероссийской конференции по проблемам математики, информатики, физики и химии (Москва, РУДН 2009г.).

По теме диссертации имеется 10 опубликованных работ, из них 4 в научных журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, трех глав обсуждения результатов, выводов и списка литературы, содержащего 148 наименований. Она изложена на 176 страницах и включает 87 рисунков и 35 таблиц.

² Рентгеноструктурные исследования проводились д.х.н. Сергиенко В.С. (ИОНХ РАН) и к.х.н. Сташем А.И. (НИФХИ им. А.Я. Карпова)

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Исходными веществами для синтеза комплексных соединений были кристаллогидраты хлоридов, бромидов и нитратов марганца(II), кобальта(II), никеля(II), меди(II), цинка, кадмия, алюминия(III), хрома(III), самария(III) и европия(III). В качестве органических лигандов использованы 2,4,6-три-(N,N-диметиламинометил)фенол (HL^1); 3-амино-4-гидроксибензолсульфамид (HL^2); 2-фенилазопроизводные 2,4,6-тригидрокситолуола (метилфлороглуцина, МФГ) (H_4L^3 , H_4L^4 , H_3L^5) (рис. 1).

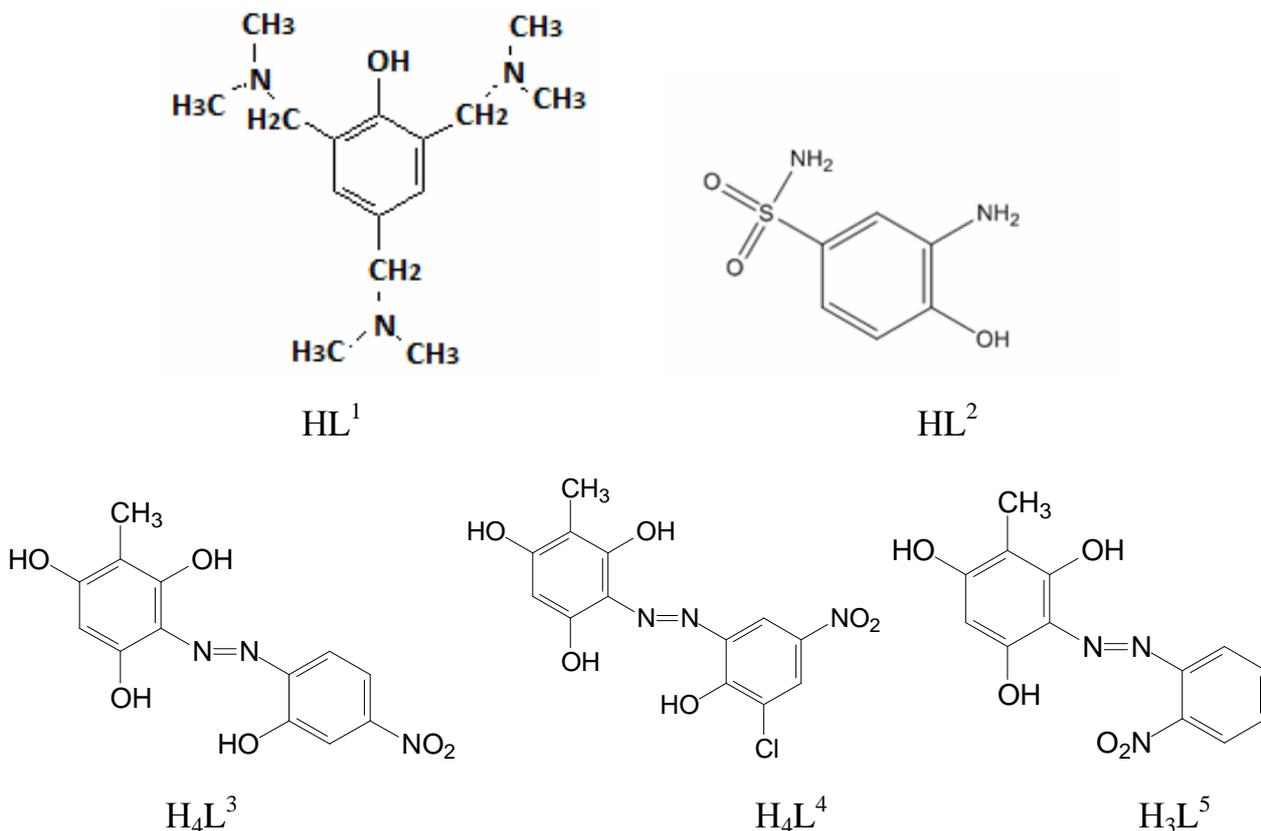


Рис. 1. Органические лиганды, используемые в работе

Синтез комплексных соединений проводили путем смешивания водно-этанольных растворов солей соответствующих металлов и органических лигандов в соотношениях $M : L = 1 : 1$ и $1 : 2$ в нейтральной, щелочной и кислой средах.

Кристаллизация комплексных соединений начиналась сразу или после выдерживания на водяной бане и 50%-ного удаления растворителя. Осадки отделяли от растворов фильтрованием или центрифугированием, промывали небольшим количеством этанола и высушивали в эксикаторе над KOH до постоянной массы. Результаты химического анализа и брутто-формулы соединений приведены в табл. 1.

Результаты химического анализа и брутто-формулы выделенных соединений

Соединение	Формула	М, г/моль	Результаты анализа, вычислено (найдено/вычислено), %				
			М	С	N	H	Hal
$\text{CdL}^1\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (I)	$\text{CdC}_{15}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{N}_3\text{Cl}$	465,5	24,15/ 23,84	38,25/ 38,67	9,02/ 9,60	7,04/ 6,87	7,43/ 7,63
$\text{CoL}^1\text{Cl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (II)	$\text{CoC}_{15}\text{H}_{38}\text{O}_7\text{N}_3\text{Cl}_2$	502	11,75/ 12,22	36,07/ 35,86	8,37/ 7,80	7,88/ 7,57	14,34/ 14,14
$(\text{H}_3\text{L}^1\text{Cl})[\text{CoCl}_4]$ (III)	$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{Cl}_5\text{CoN}_3\text{O}$	504,6	11,45/ 11,69	36,66/ 35,67	8,09/ 8,32	6,15/ 5,94	35,77/ 35,17
$\text{H}_2\text{L}^1[\text{CuBr}_4]$ (IV)	$\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{Br}_4\text{CuN}_3\text{O}$	650,6	10,12/ 9,76	27,43/ 27,67	6,98/ 6,45	5,23/ 4,46	48,83/ 49,18
$\text{Al}(\text{L}^1)_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ (V)	$\text{C}_{45}\text{H}_{74}\text{AlN}_9\text{O}_4$	831	3,01/ 3,24	64,87/ 64,95	15,94/ 15,15	8,63/ 8,96	-
$\text{Co}(\text{L}^1)\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (VI)	$\text{C}_{15}\text{H}_{36}\text{ClCoN}_3\text{O}_7$	464,5	12,46/ 12,68	38,24/ 38,76	8,91/ 9,04	7,53/ 7,81	7,57/ 7,63
$\text{Cu}(\text{L}^1)\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (VII)	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{ClCuN}_3\text{O}_5$	433	14,09/ 14,66	41,07/ 41,57	9,65/ 9,69	7,25/ 7,44	8,31/ 8,18
$\text{Cd}(\text{L}^1)\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (VIII)	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{CdClN}_3\text{O}_5$	481,5	23,52/ 23,31	36,98/ 37,36	8,43/ 8,71	7,09/ 6,69	7,06/ 7,35
$\text{Sm}(\text{L}^1)_2\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (IX)	$\text{C}_{30}\text{H}_{56}\text{ClN}_6\text{O}_7\text{Sm}$	797,5	19,35/ 18,83	44,88/ 45,12	10,02/ 10,52	6,85/ 7,07	4,78/ 4,44
$\text{Sm}(\text{L}^1)(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (X)	$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{N}_5\text{O}_{10}\text{Sm}$	560	25,08/ 25,45	30,77/ 30,50	11,82/ 11,85	5,68/ 5,12	-
$\text{Eu}(\text{L}^1)_2\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (XI)	$\text{C}_{30}\text{H}_{56}\text{ClEuN}_6\text{O}_7$	799,5	19,01/ 18,99	45,34/ 45,03	10,78/ 10,50	7,55/ 7,05	4,71/ 4,43
$\text{Eu}(\text{L}^1)(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (XII)	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{EuN}_5\text{O}_{11}$	610	25,17/ 24,89	30,13/ 29,52	11,28/ 11,47	5,33/ 5,28	-
$\text{Co}(\text{L}^2)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}\cdot \text{HL}^2$ (XIII)	$\text{CoC}_{18}\text{H}_{33}\text{N}_6\text{S}_3\text{O}_{13}$	697	8,46/ 9,12	31,04/ 30,35	12,06/ 11,76	4,77/ 3,52	-
$\text{Ni}(\text{L}^2)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (XIV)	$\text{NiC}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{S}_2\text{O}_9$	489	12,00/ 11,68	29,47/ 29,43	11,45/ 11,24	4,53/ 5,34	-
$\text{Cu}(\text{L}^2)\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuClC}_6\text{H}_{16}\text{N}_2\text{SO}_7$	359,5	17,69/ 17,80	20,06/ 19,60	7,80/ 8,15	4,49/ 5,00	9,87/ 10,15

(XV)							
$\text{CuL}^2\text{Br}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (XVI)	$\text{CuBrC}_6\text{H}_{13}\text{N}_2\text{SO}_6$	385	16,52/ 16,45	18,73/ 18,79	7,28/ 6,98	3,41/ 4,15	20,77/ 20,73
$\text{Mn}_2\text{L}^3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (XVII)	$\text{Mn}_2\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_{12}$	523	21,12/ 21,00	30,05/ 29,84	8,32/ 8,03	5,15/ 4,43	-
$\text{Ni}_2\text{L}^3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (XVIII)	$\text{Ni}_2\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_8$	459	26,01/ 25,59	33,87/ 34,04	9,37/ 9,16	4,02/ 3,30	-
$\text{CrHL}^3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (XIX)	$\text{CrC}_{13}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{O}_9$	412	13,01/ 12,61	37,13/ 37,87	10,23/ 10,19	5,23/ 4,40	-
$\text{Mn}_2\text{L}^4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (XX)	$\text{Mn}_2\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{ClN}_3\text{O}_8$	482	22,80/ 22,82	32,60/ 32,42	9,05/ 8,73	3,18/ 2,09	-
Ni_2L^4 (XXI)	$\text{Ni}_2\text{C}_{13}\text{H}_6\text{ClN}_3\text{O}_6$	453	26,14/ 25,91	34,83/ 34,47	8,99/ 9,28	2,87/ 1,33	-
$\text{Co}_2\text{L}^4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (XXII)	$\text{Co}_2\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{ClN}_3\text{O}_8$	490	24,16/ 24,08	32,06/ 31,89	8,96/ 8,58	2,98/ 2,06	-
$\text{CrHL}^4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (XXIII)	$\text{CrC}_{13}\text{H}_{11}\text{ClN}_3\text{O}_8$	425	12,17/ 12,24	37,01/ 36,77	10,12/ 9,89	3,24/ 2,61	-
$\text{CrL}^5\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (XXIV)	$\text{CrC}_{13}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_{11}$	446	11,49/ 11,65	35,23/ 34,99	9,82/ 9,41	5,18/ 4,52	-
$\text{Ni}(\text{HL}^5)_2$ (XXV)	$\text{NiC}_{26}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_{10}$	631	9,52/ 9,30	50,01/ 49,48	13,57/ 13,32	2,45/ 2,56	-
$\text{Cu}(\text{HL}^5)_2$ (XXVI)	$\text{CuC}_{26}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_{10}$	636	10,12/ 9,99	48,76/ 49,10	13,48/ 13,21	2,78/ 2,54	-

Индивидуальность выделенных соединений доказывали методами фазового кристаллооптического и рентгенофазового анализа, а типы координации органических лигандов и состав внутренней и внешней сферы комплексов определяли совокупностью физико-химических методов исследования (РСА, ИК и электронная спектроскопия, термогравиметрия) с привлечением методов квантово-химического моделирования (AM-1, PM-3, DFT/B3LYP).

Синтез и строение комплексных соединений металлов с 2,4,6-три-(N,N-диметиламинометил)фенолом (HL^1)

Особенностью строения HL^1 является наличие плоского фенольного фрагмента и трех третичных аминогрупп, которые выведены из плоскости цикла в связи с sp^3 -типом гибридизации атомов углерода метиленовых групп в положениях 2, 4 и 6. При изучении его комплексообразования металлами следует учитывать возможность кислотно-основного

равновесия (существование лиганда в нейтральной, анионной или моно-, ди- и трикатионных формах), а также возможность цвиттер-ионной таутомерии.

Оптимизация структуры методами AM-1 и PM-3 показала, что для нейтральной и монокатионной форм HL^1 наиболее устойчивыми являются нецвиттер-ионные формы, в которых атом водорода локализован около атома кислорода гидроксильной группы, в то время, как дикатионная форма более устойчива в цвиттер-ионной форме (три атома водорода локализованы около атомов азота третичных алифатических амино-групп) и имеет конформацию «кресло».

Результаты квантово-химического расчета подтверждены РСА монокристаллов $H_3L^1[CuBr_4]$ (рис. 2). В трикатионной форме катионы $(H_4L^1)^{3+}$ существуют в виде конформера «ванна» и образуют прочные димеры с расстоянием между плоскостями бензольных колец 3,5 Å. Это было установлено на примерах расшифровки кристаллической и молекулярной структуры тригидрохлорида и тригидронитрата $(H_4L^1(NO_3)_3 \cdot H_2O)$ и $(H_4L^1Cl_3 \cdot H_2O)$, а также комплексного соединения $(H_4L^1 \cdot Cl)[CoCl_4]$ (рис. 3).

Электронные спектры поглощения HL^1 характеризуются наличием трех основных полос поглощения в УФ области, которые смещаются при ионизации и комплексообразовании (рис. 4). В спектрах появляются изобестические точки, что говорит о равновесии процессов.

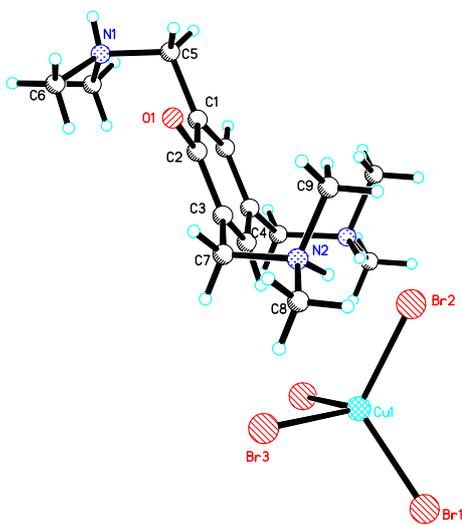
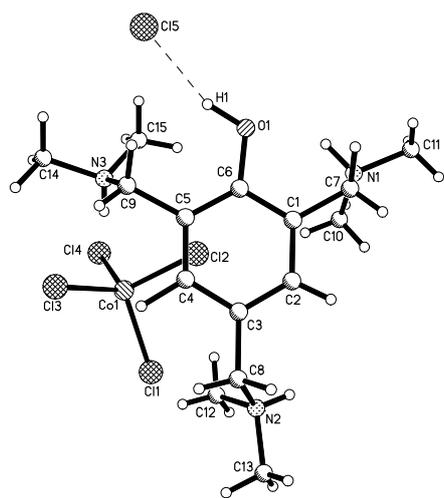
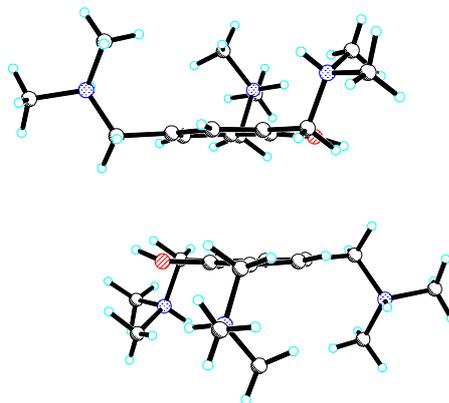


Рис.2. Молекулярная структура $H_3L^1[CuBr_4]$



(а)



(б)

Рис. 3. Молекулярная структура(а) и строение димера органического катиона (б) в $(H_4L^1 \cdot Cl)[CoCl_4]$

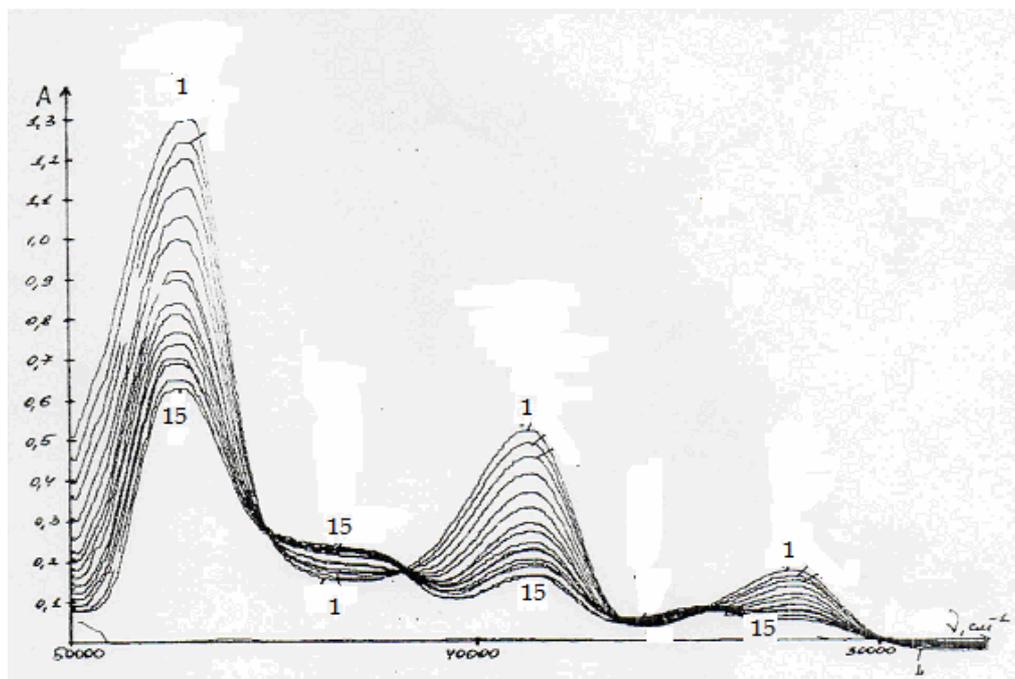


Рис. 4. Электронные спектры поглощения: 1 - $H_4L^1Cl_3 \cdot H_2O$; 2-15 – при постепенном добавлении $CrCl_3$

Кривые потенциметрического титрования HL^1 в присутствии солей металлов (рис. 5) лежат ниже кривой титрования чистого лиганда, что указывает на то, что в водных растворах идет процесс комплексообразования, который связан с замещением протонов органической молекулы на катионы металлов. На основании кривых титрования рассчитаны первые константы образования комплексов (табл. 2), величины которых совпадают с таковыми, полученными спектрофотометрически.

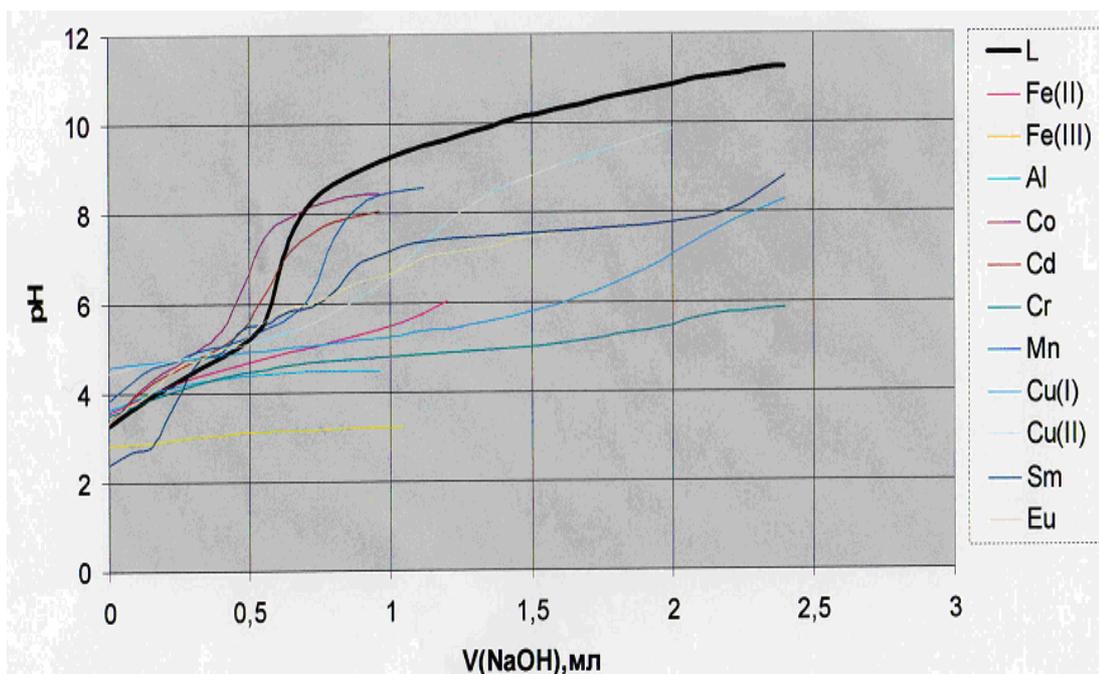


Рис. 5. Кривые потенциметрического титрования HL^1 в присутствии солей металлов.

В литературе известно, что природа ионов-комплексообразователей в значительной мере влияет на параметры координационных соединений. Установлено, что в зависимости от природы лиганда они могут иметь двоякий вид: изменяться монотонно или иметь экстремум. В последнем случае можно говорить об избирательности реакции комплексообразования.

Таблица 2.

Величины первых констант образования металлокомплексов HL^1

M^{n+}	lgK_1	M^{n+}	lgK_1	M^{n+}	lgK_1
Cu^+	6.19 ± 0.75	Co^{2+}	6.40 ± 0.24	Cr^{3+}	6.58 ± 0.26
Cu^{2+}	5.79 ± 0.87	Fe^{2+}	6.27 ± 0.33	Al^{3+}	6.73 ± 0.45
Cd^{2+}	6.38 ± 0.56	Fe^{3+}	7.96 ± 0.79	Sm^{3+}	5.29 ± 0.40
				Eu^{3+}	5.24 ± 0.11

Полученные корреляционные зависимости (рис. 6) первых констант устойчивости металлокомплексов от некоторых физических характеристик ионов-комплексообразователей (электроотрицательности, абсолютной жесткости, энергии ионизации) имеют экстремум на катионе Fe(III). Комплексные соединения алюминия с HL^1 также имеют повышенную устойчивость по сравнению с двухвалентными металлами.

При установлении типа координации органической молекулы в комплексах, выделенных в кристаллическом состоянии, учитывалось, что существует линейная

зависимость между величинами первой константы образования комплексов металлов с HL^1 и соответствующими величинами их гидросокомплексов.

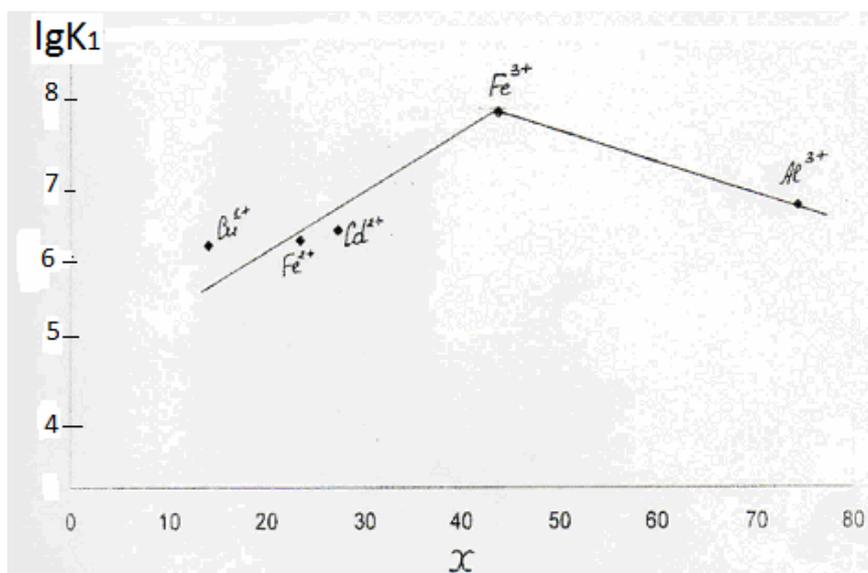
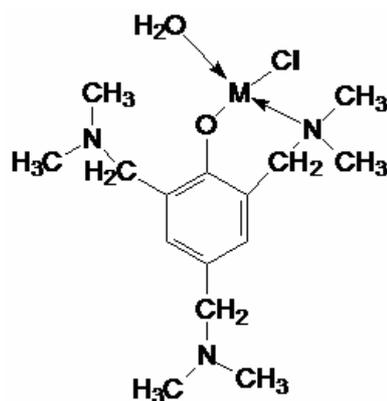


Рис. 6. Зависимость величин $\lg K_1$ комплексов HL^1 от величины электроотрицательности иона-комплексообразователя

Этот факт, согласно литературным представлениям, свидетельствует о координации HL^1 металлом через гидроксильную группу. Участие в координации неподеленных пар электронов атома азота третичной аминогруппы не противоречит литературным данным по кристаллическим структурам металлокомплексов модельных соединений. Согласно результатам качественного и термогравиметрического анализов, хлорид-ионы и молекулы воды входят во внутреннюю сферу. Таким образом, схему строения координационных соединений можно отобразить в виде:

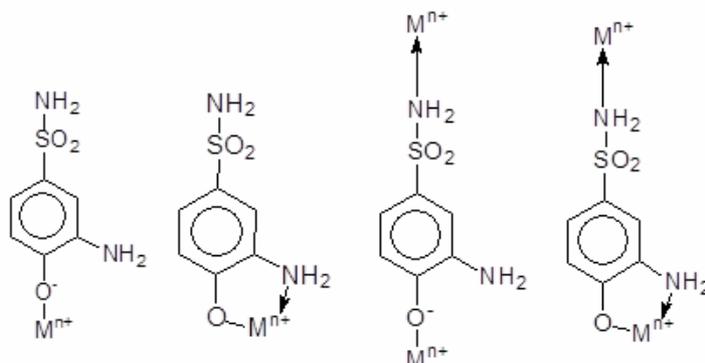


Комплексные соединения металлов с 3-амино-4-гидроксибензолсульфамидом (HL^2)

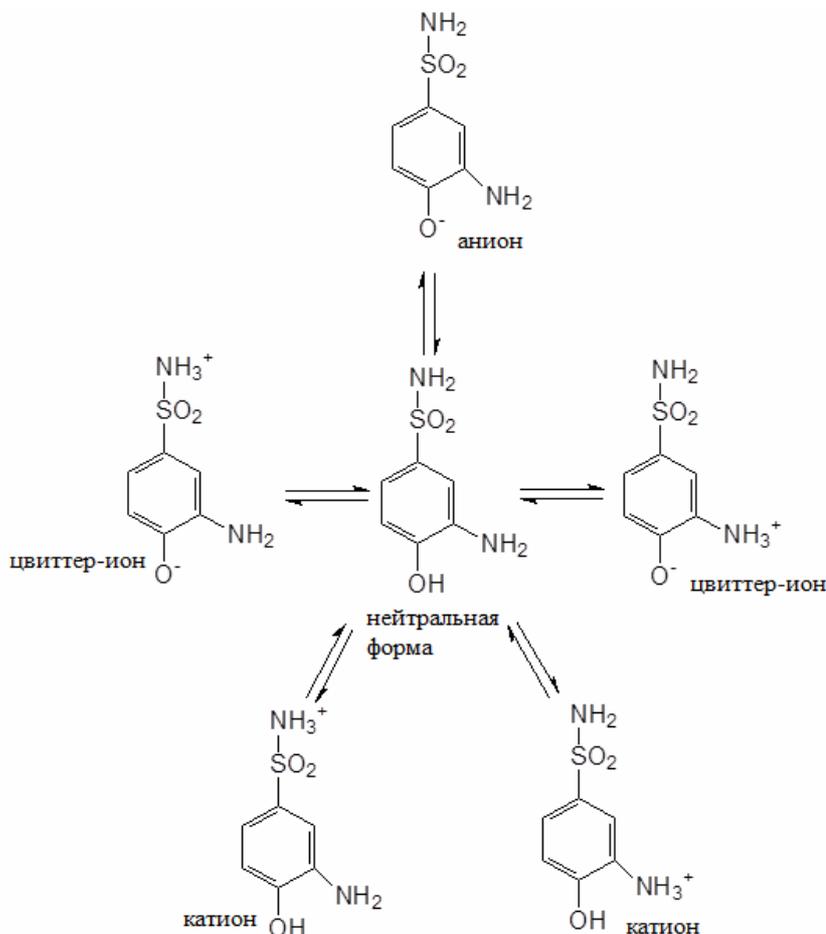
В отличие от HL^1 , в молекуле 3-амино-4-гидроксибензолсульфамида (HL^2) имеются сильный электронодонор (аминогруппа, сопряженная с ароматическим кольцом) и электроноакцептор (сульфамидный фрагмент, имеющий значительный индуктивный эффект),

которые должны влиять на способность фенольной группы к взаимодействию с катионами металлов.

Введение сульфамидной и аминогрупп в состав гидрокси-ароматических систем расширяет количество центров координации за счет неподеленных пар электронов кислорода и азота и приводит к многообразию возможных структур в процессе комплексообразования:



Для определения типа координации органической молекулы следует учитывать электронодонорные способности отдельных центров молекулы и физико-химические критерии их комплексообразования. Важную роль играют таутомерные и ионные равновесия, происходящие в растворах лиганда в условиях комплексообразования:



Методом РСА (рис. 7) установлено, что в кристаллическом состоянии HL^2 существует в виде нейтрального изомера (подвижный атом водорода локализован около гидроксильного атома кислорода), что не противоречит результатам квантово-химических расчетов. Протонирование при образовании гидрохлорида идет по анилиновому атому азота. Все шесть атомов водорода при атомах кислорода и азота участвуют в образовании водородных связей.

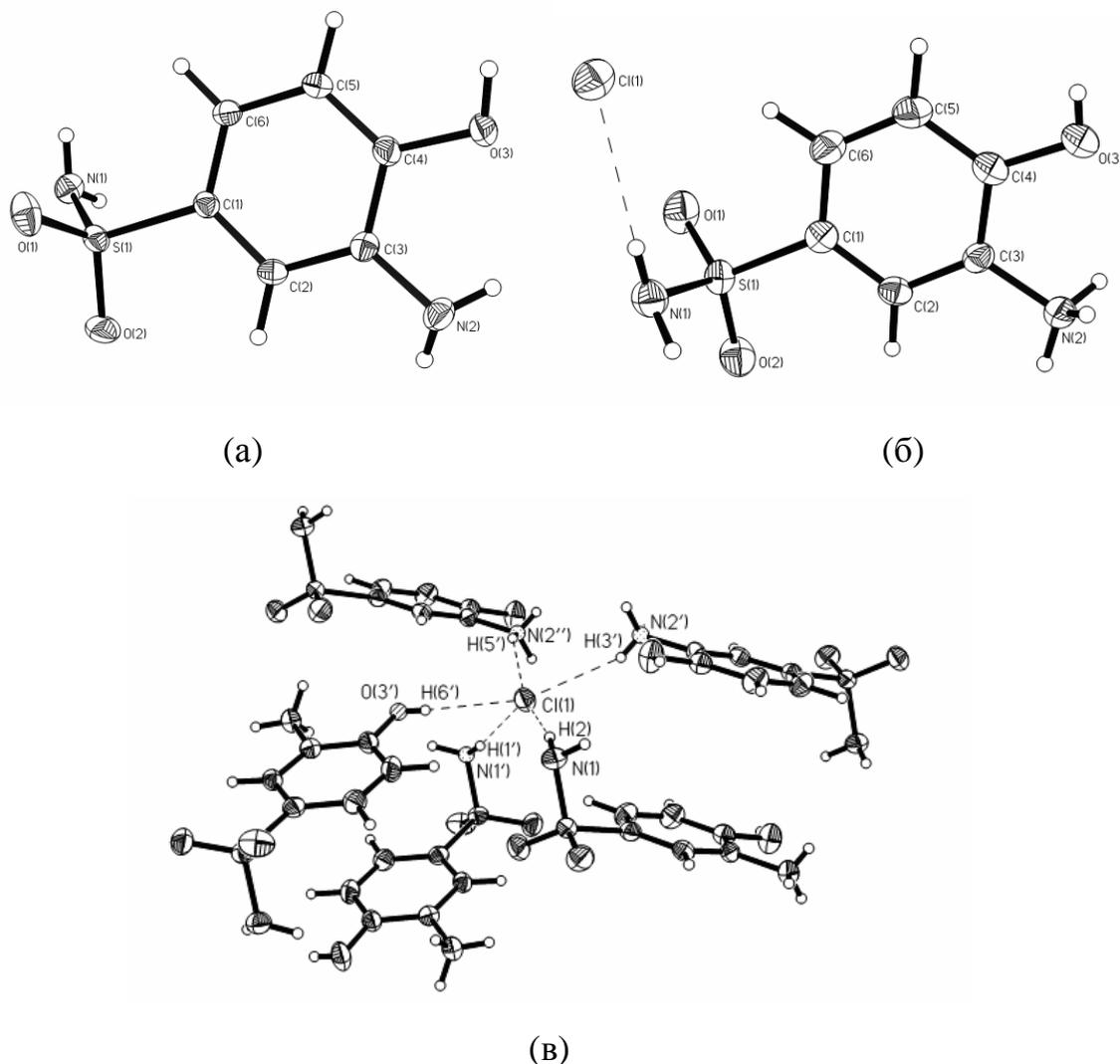


Рис. 7. Молекулярная структура 3-амино-4-гидроксибензолсульфамида (а), его гидрохлорида (б) и формирование водородных связей в последнем (в)

Электронный спектр поглощения этанольного раствора HL^2 характеризуется тремя полосами поглощения 216, 235 и 300 нм (рис. 8). Известно, что взаимодействие неподеленной пары электронов атома азота аминогруппы с протоном в процессе протонирования должно приводить к уменьшению интенсивности полосы соответствующего электронного перехода. Согласно результатам рентгеноструктурного анализа, протонирование молекулы осуществляется по атому азота аминогруппы. В электронном спектре поглощения HL^2 при изменении рН в кислую область наблюдается значительное уменьшение интенсивности

длинноволновой полосы и bathochromный сдвиг полосы 235 нм. Исходя из этого можно утверждать, что переход, связанный с анилиновой аминогруппой, лежит при 300 нм.

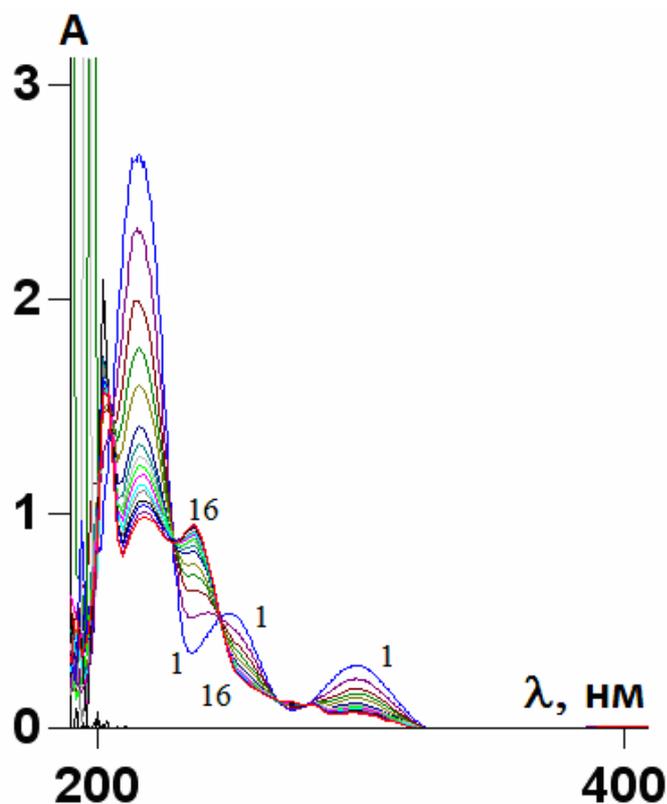


Рис. 8. Изменения в электронных спектрах поглощения водно-этанольных растворов HL^2 при добавлении HCl

Добавление к этанольному раствору HL^2 растворов щелочей или солей металлов (рис. 9) приводит к гипсохромному смещению полосы 300 нм. Присутствие изобестических точек указывает на равновесие двух форм в реакциях ионизации и комплексообразования. По результатам спектрофотометрического титрования для HL^2 рассчитаны $pK_b = 4.06 \pm 0.28$; $pK_a = 9.22 \pm 0.51$ и константы образования металлокомплексов в растворах: $lg\beta(Cu(L^2)_2) = 18.92 \pm 0.50$; $lg\beta(CdL^2) = 6.93 \pm 0.56$; $lg\beta(NiL^2) = 6.29 \pm 0.53$; $lg\beta(CoL^2) = 6.10 \pm 0.65$. Как видно, наибольшую устойчивость в пересчете на одну молекулу лиганда имеет комплекс меди ($lg\beta/n = 9.46$).

Результаты термического анализа показывают, что удаление воды из металлокомплексов HL^2 происходит в интервалах температур 90-97 и 170-180°C, то есть она не входит во внутреннюю сферу комплексов. Качественные реакции на галогенид-ионы без разрушения комплексного соединения дают отрицательный результат, что свидетельствует о том, что они находятся во внутренней сфере комплекса.

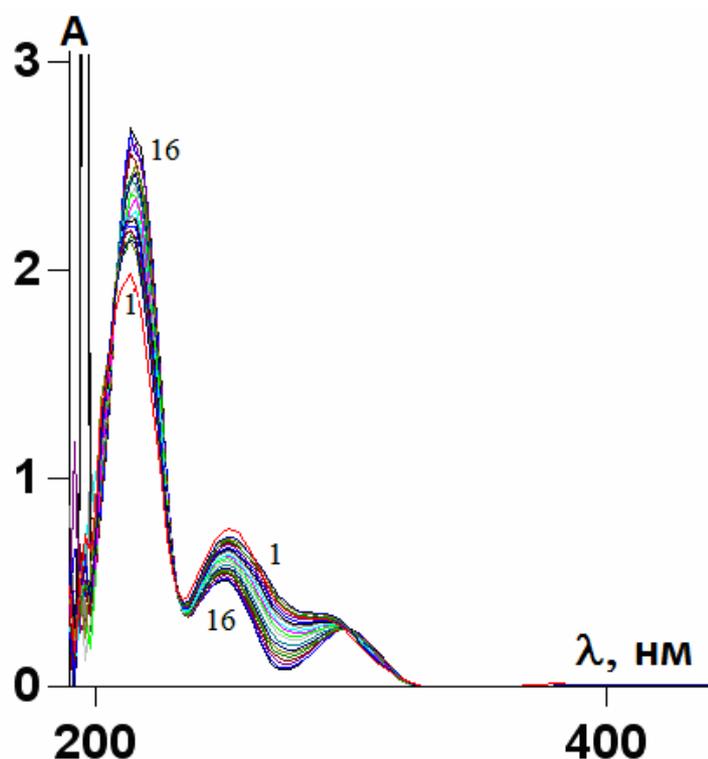
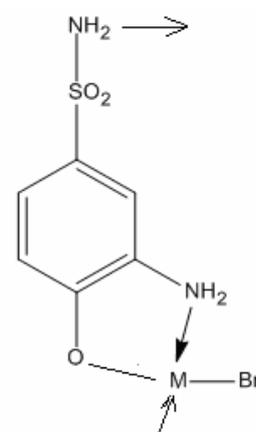


Рис. 9. Изменения в электронных спектрах поглощения водно-этанольных растворов HL^2 (кривая 1) при постепенном добавлении раствора $CuCl_2$ (кривые 2 – 16)

Способы координации HL^2 металлами определяли с привлечением данных ИК и электронной спектроскопии. ЭСП металлокомплексов HL^2 соответствуют спектрам депротонированной формы органической молекулы. В ИК спектрах наблюдается увеличение фона поглощения в области $3600-3400\text{ см}^{-1}$, связанное с валентными колебаниями адсорбированной и кристаллизационной воды. Полосы колебаний аминогрупп расщепляются и лежат в интервале частот $3500-2950\text{ см}^{-1}$. Полосы валентных колебаний сульфамидной группы смещаются от 1133 до 1127 см^{-1} .

Таким образом, с учетом того, что в координации принимают участие гидроксильная, амино- и сульфамидная группа HL^2 , а также на основании литературных данных по способу координации сульфамидных лигандов, схему строения комплексных соединений можно представить следующим образом:

Достройка координационного узла до координационного числа центрального иона, равного 6, может происходить за счет слабых аксиальных взаимодействий с кристаллизационными молекулами воды.



Комплексные соединения металлов с азопроизводными метилфлороглуцина (МФГ)

К особенностям строения вышеуказанных органических молекул можно отнести следующее: **1.** Наличие пяти или шести потенциальных электронодонорных центра (три или четыре гидроксильные группы фенольного типа и два атома азота азогруппы).

2. Присутствие в арилазозаместителе нитрогруппы, которая за счет сильного индуктивного эффекта значительно увеличивает кислотные свойства гидроксильной группы, находящейся в этом кольце.

3. Три гидроксильные группы МФГ находятся в μ -положении друг к другу и по свойствам близки к изолированным моногидроксисоединениям.

4. Присутствие азогруппы в o - и p -положениях к гидроксильным группам МФГ, а также в o -положении к гидроксильной группе в фенилазофрагментах H_4L^3 и H_4L^4 приводят к возможности азо-гидразонной таутомерии молекул и образованию металлохелатных циклов (рис. 10 а,б).

5. В случае H_4L^3 и H_4L^4 существует возможность формирования сразу двух металлохелатных циклов (рис. 10 в,г) и образованию биядерных комплексов.

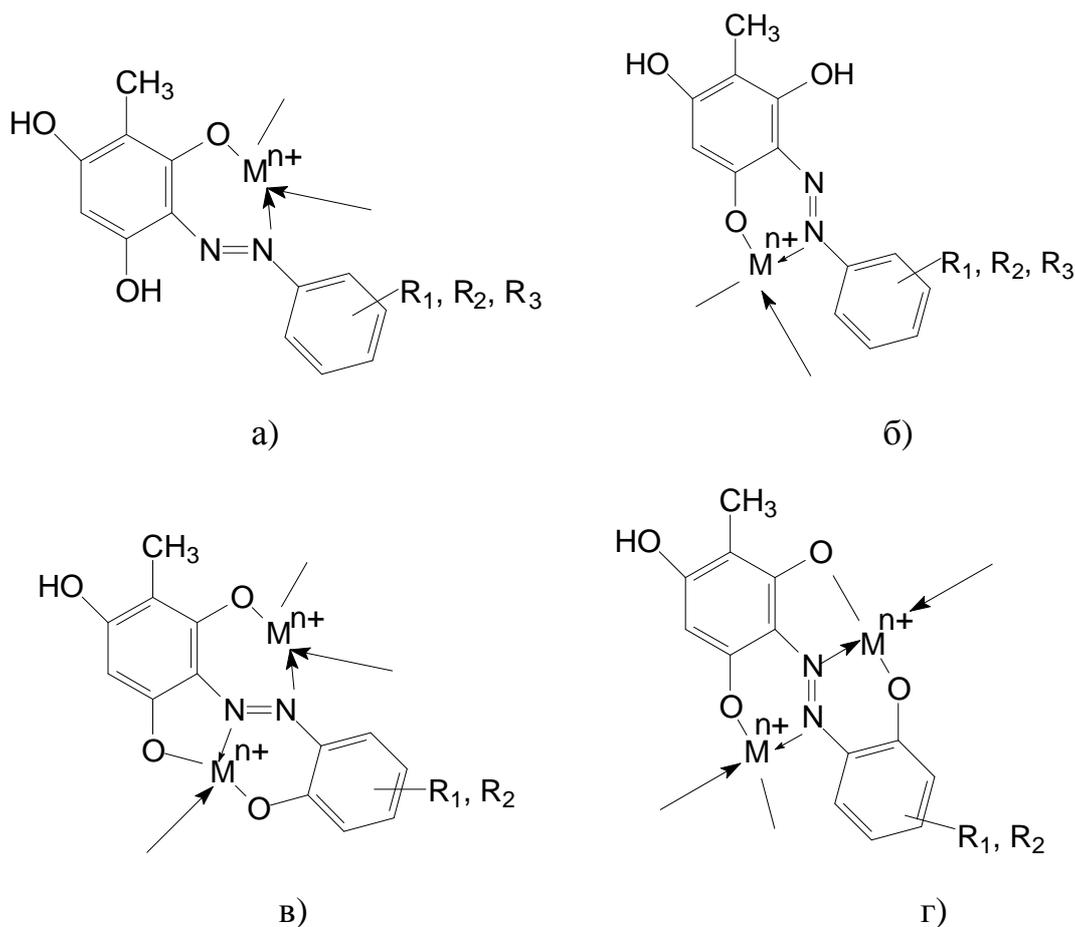


Рис. 10. Возможные структуры металлохелатных циклов азопроизводных МФГ ($R_1, R_2, R_3 = OH, Cl, NO_2$)

Электронные спектры поглощения этанольных растворов $H_4L^3 - H_3L^5$ характеризуются интенсивной полосой в области 450-470 нм, добавление щелочи приводит к батохромному сдвигу полосы и изменению цвета растворов из желто-оранжевого в красный. Наличие изобестических точек указывает на равновесный процесс ионизации. Величины λ_{max} длинноволновых полос поглощения нейтральных и анионных форм и констант диссоциации по кислотному типу $H_4L^3 - H_3L^5$ приведены в табл. 3.

Таблица 3.

Положение длинноволновой полосы поглощения в ЭСП соединений $H_4L^3 - H_3L^5$ в нейтральной и анионной формах и величина константы кислотности.

Соединение	λ_{max} (нейтр.)	$lg\varepsilon$ (нейтр.)	λ_{max} (анион.)	$lg\varepsilon$ (анион.)	pKa
H_4L^3	469	4,12	531	3,69	$9,57 \pm 0,59$
H_4L^4	452	4,79	512	4,94	$7,57 \pm 0,52$
H_3L^5	437	4,95	452	5,08	$10,49 \pm 0,36$

Добавление растворов солей металлов к этанольным растворам $H_4L^3 - H_3L^5$ (рис. 11) приводит к батохромному сдвигу и некоторому уменьшению интенсивности длинноволновых полос поглощения по сравнению с некоординированными лигандами. Изменения в спектрах аналогичны изменениям, наблюдаемым при ионизации органических молекул.

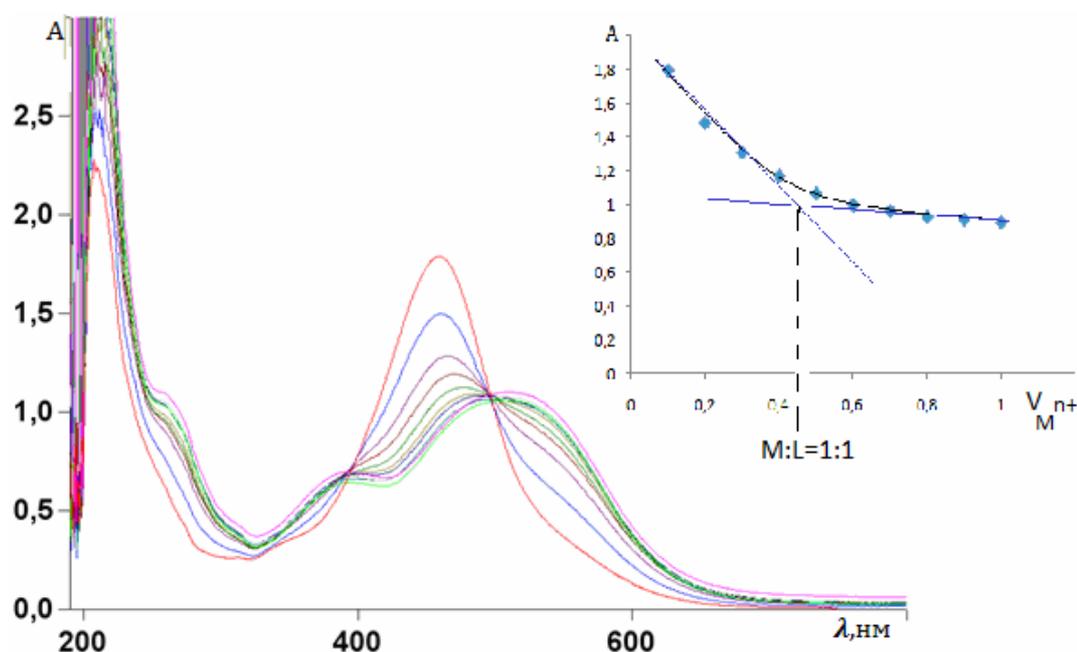


Рис. 11. Спектрофотометрическое титрование этанольного раствора H_4L^3 раствором $CoCl_2$ и кривая насыщения

По результатам спектрофотометрического титрования построены кривые насыщения, на основании которых рассчитаны составы комплексов и константы их образования. Результаты приведены в табл. 4.

Таблица 4.

Состав комплексов $H_4L^3 - H_4L^5$ с катионами металлов(ML_n) и значения их констант образования

Лиганд	Катион металла	n	β	$\lg\beta/n$
H_4L^3	Ni^{+2}	1	$1,338 \cdot 10^6$	6,43
	Cr^{+3}	1	$3,544 \cdot 10^6$	6,55
	Cu^{+2}	1	$6,735 \cdot 10^6$	6,83
	Co^{+2}	1	$2,2 \cdot 10^6$	6,34
	Zn^{+2}	1	$1,2 \cdot 10^6$	6,24
H_4L^4	Zn^{+2}	2	$5,248 \cdot 10^{14}$	7,36
	Cr^{+3}	2	$2,622 \cdot 10^{16}$	8,21
	Cu^{+2}	2	$5,61 \cdot 10^{23}$	11,87
	Ni^{+2}	2	$3,61 \cdot 10^{18}$	9,27
	Co^{+2}	2	$6,81 \cdot 10^{17}$	8,97
H_3L^5	Cr^{+3}	1	$1,97 \cdot 10^7$	7,29

Анализ значений констант образования координационных соединений, для металлокомплексов первого переходного ряда с $H_4L^3 - H_4L^5$ показывает, что максимальная устойчивость наблюдается для комплексов меди (рис. 12). Эти результаты совпадают с литературными данными: среди переходных элементов двухзарядные ионы элементов четвертого периода имеют почти не отличающиеся друг от друга ионные радиусы, а устойчивость образуемых ими комплексов изменяется в ряду $Mn < Fe < Co < Ni < Cu > Zn$ (так называемый ряд Ирвинга-Уильямса).



Рис. 12. Зависимость констант образования комплексных соединений элементов IV периода (в пересчете на одну молекулу лиганда) от порядкового номера иона комплексообразователя на примере H_4L^3

В связи с тем, что монокристаллы комплексных соединений фенилазопроизводных метилфлороглуцина выделить не удалось, предположение об их строении делали на основе квантово-химического моделирования металлохелатного цикла методом DFT. В качестве органической молекулы – лиганда в расчете был использован H_4L^3 , а в качестве иона-комплексообразователя – катион Ni^{2+} . При расчете учитывали экспериментальные данные: батохромное смещение длинноволновой полосы поглощения лиганда при координации катионом никеля от 469 до 534 нм; состав комплекса в растворе $Ni^{2+}:L = 1:1$. В связи с тем, что процессы комплексообразования изучали в нейтральной водно-этанольной среде, учитывали возможность существования только моно- и дианионных форм лиганда, причем считали, что ионизации подвергаются гидроксильные группы в α -положении к азо-фрагменту и образуются пяти- и шестичленные металлохелатные циклы. В качестве возможных координационных полиэдров центрального иона, исходя из литературных данных, использовали квадрат или тетраэдр (для координационного числа 4), а также октаэдр для координационного числа 6. Достройка координационной сферы проводилась анионом хлора и молекулами воды.

Оптимизация геометрии комплексов никеля с монодепротонированным H_4L^3 состава 1:1 приводит к координационному числу 4 и практически не искаженной квадратной конфигурации (рис. 13).

Показано, что при участии в хелатообразовании депротонированной группы фенилазокомпоненты (рис. 13, структура А) анион $(H_3L^3)^-$ практически плоский (угол разворота плоскости МФГ и β -нитрофенольного фрагмента составляет 10°), а плоскость координационного полиэдра $[NiNOCIO]$ повернута относительно плоскости метилфлороглуцинового фрагмента на 74° , т.е. практически перпендикулярна плоскости аниона $(H_3L^3)^-$. В случае ионизации гидроксильной группы метилфлороглуцинового

фрагмента молекулы (рис. 13, структура Б) оптимальной является геометрия с планарным расположением МФГ относительно координационного металлохелатного полиэдра и поворотом β -нитрофенольного цикла на 56° относительно этой плоскости. Сравнение величин общей энергии показывает, что структура Б на 30,79 кДж/моль устойчивее, чем структура А.

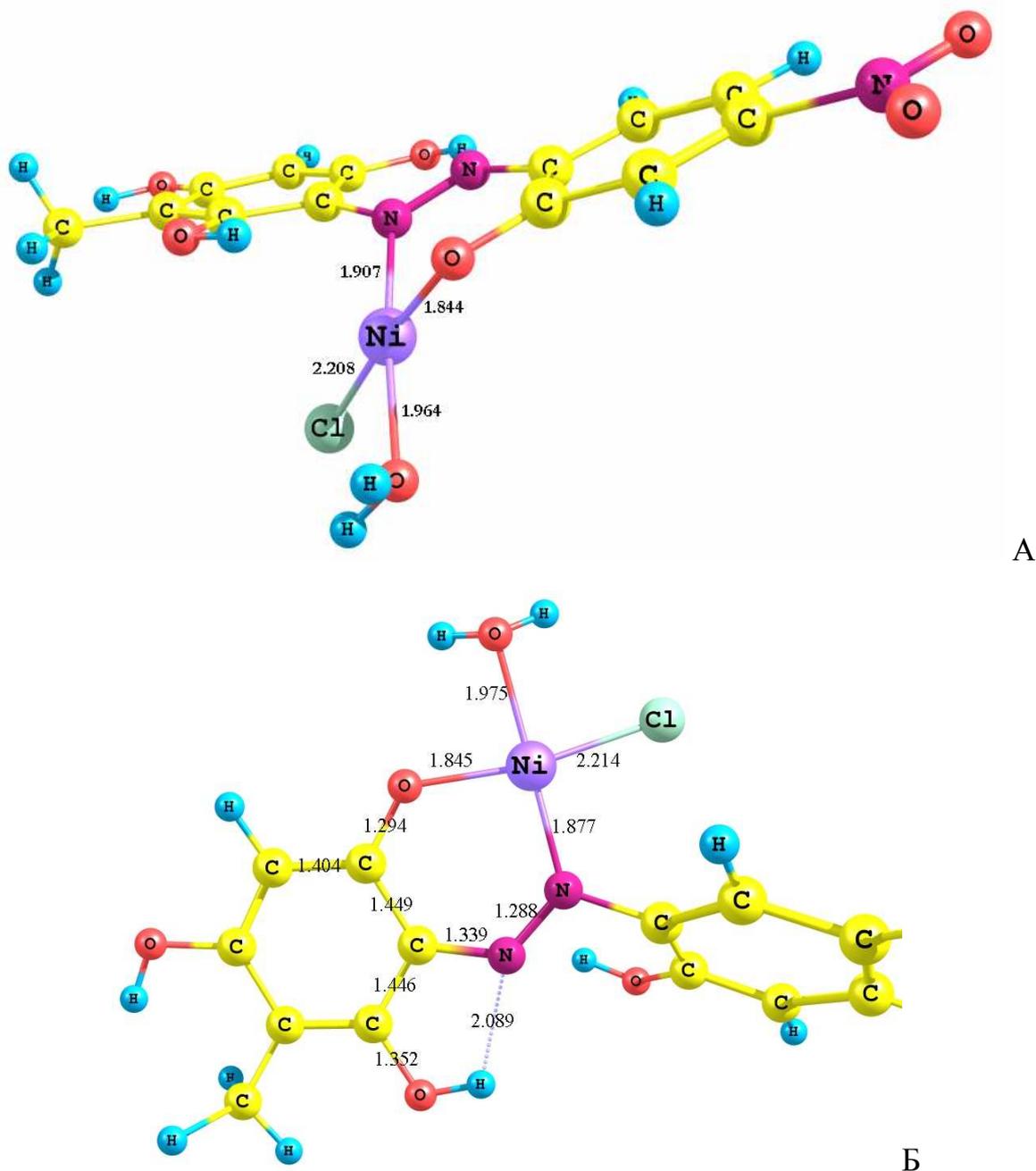


Рис. 13. Оптимизация геометрии комплексов состава $[Ni(H_3L^3)Cl \cdot H_2O]$

Длины связей в металлохелатных полиэдрах для комплексов А и Б составляют соответственно: Ni–O 1,844 и 1,845 Å; Ni–N 1,907 и 1,877 Å; Ni–Cl 2,208 и 2,214 Å; Ni–OH₂ 1,964 и 1,975 Å. Это согласуется с экспериментальными данными по аналогичным длинам Ni–X связей (X = O, N, Cl). Длины связей N–N (1,288 Å) и C–N (1,339 Å) в значительной степени выровнены. Рассчитанные эффективные заряды на центральном атоме никеля составляет

+0,934 для таутомера А и +0,960 для таутомера В. Это обусловлено переносом электронной плотности с молекул и ионов лигандов на орбитали центрального атома: 0,566 и 0,542 \bar{e} с $(H_3L^3)^-$; 0,373 и 0,372 \bar{e} с хлорид-аниона; 0,127 и 0,126 \bar{e} с молекулы воды для таутомеров А и В соответственно.

При моделировании комплексного соединения никеля с дважды депротонированным лигандом H_4L^3 учитывалась возможность образования сразу двух металлохелатных циклов (пяти- и шестичленного). $(H_2L^3)^{2-}$ анион выступает в качестве тридентатного лиганда, координационные связи образуются с участием неподеленных пар электронов одного из атомов азота азогруппы и двух атомов кислорода депротонированных гидроксильных групп метилфлороглюцинового и β -нитрофенольного циклов органической молекулы. Достройка координационной сферы никеля проводилась молекулами воды. В зависимости от типов металлохелатного цикла (пяти- или шестичленный), можно предложить две таутомерные модификации (В и Г), которые представлены на рис. 14.

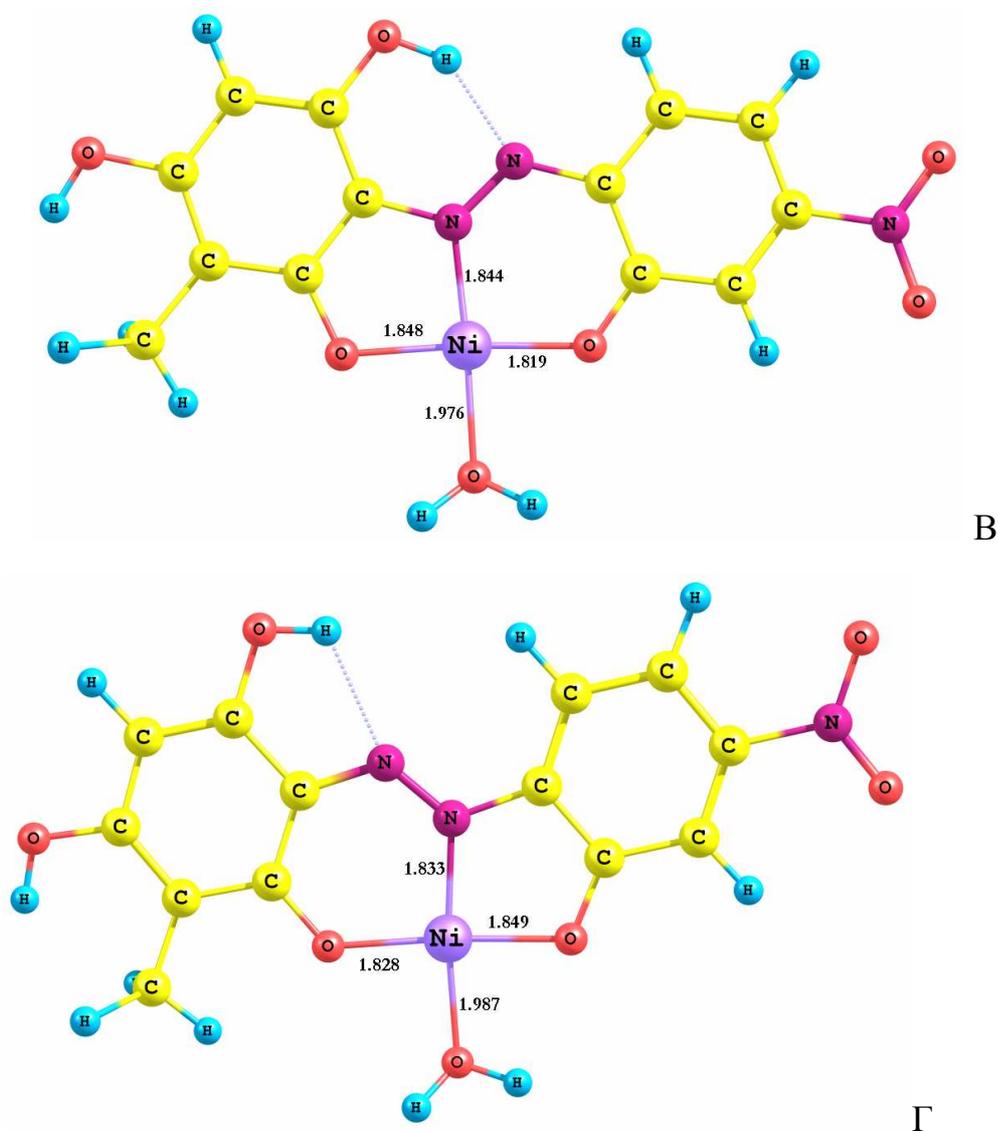


Рис. 14. Оптимизация геометрии комплексов состава $[Ni(H_2L^3) \cdot H_2O]$

В процессе оптимизации геометрии комплексов никеля с дважды депротонированным H_4L^3 показано, что октаэдрические комплексы не имеют минимумов на поверхности потенциальной энергии, и существуют только квадратные комплексы типа В и Г (рис. 14), причем формирование этих двух структур равновероятно (разность значений общей энергии не превышает 8 кДж/моль).

Рассчитанные длины связей в таутомерах В и Г в целом соответствуют таковым, рассчитанным для структур $[Ni(H_3L^3)Cl H_2O]$. Эффективные заряды на атомах никеля (+ 1,018 и +1,010 для структур В и Г соответственно) также свидетельствуют о значительном смещении электронной плотности на катион Ni^{2+} то есть о значительной степени ковалентности связи М–L.

Выбор реализуемого типа координации и характера ионизации H_4L^3 проводили на основании сравнения рассчитанного изменения ЭСП некоординированного лиганда при его взаимодействии с катионом никеля. Согласно рис. 13, рассчитанная длинноволновая полоса поглощения лиганда (452 нм) удовлетворительно совпадает с экспериментально полученной величиной (469 нм).

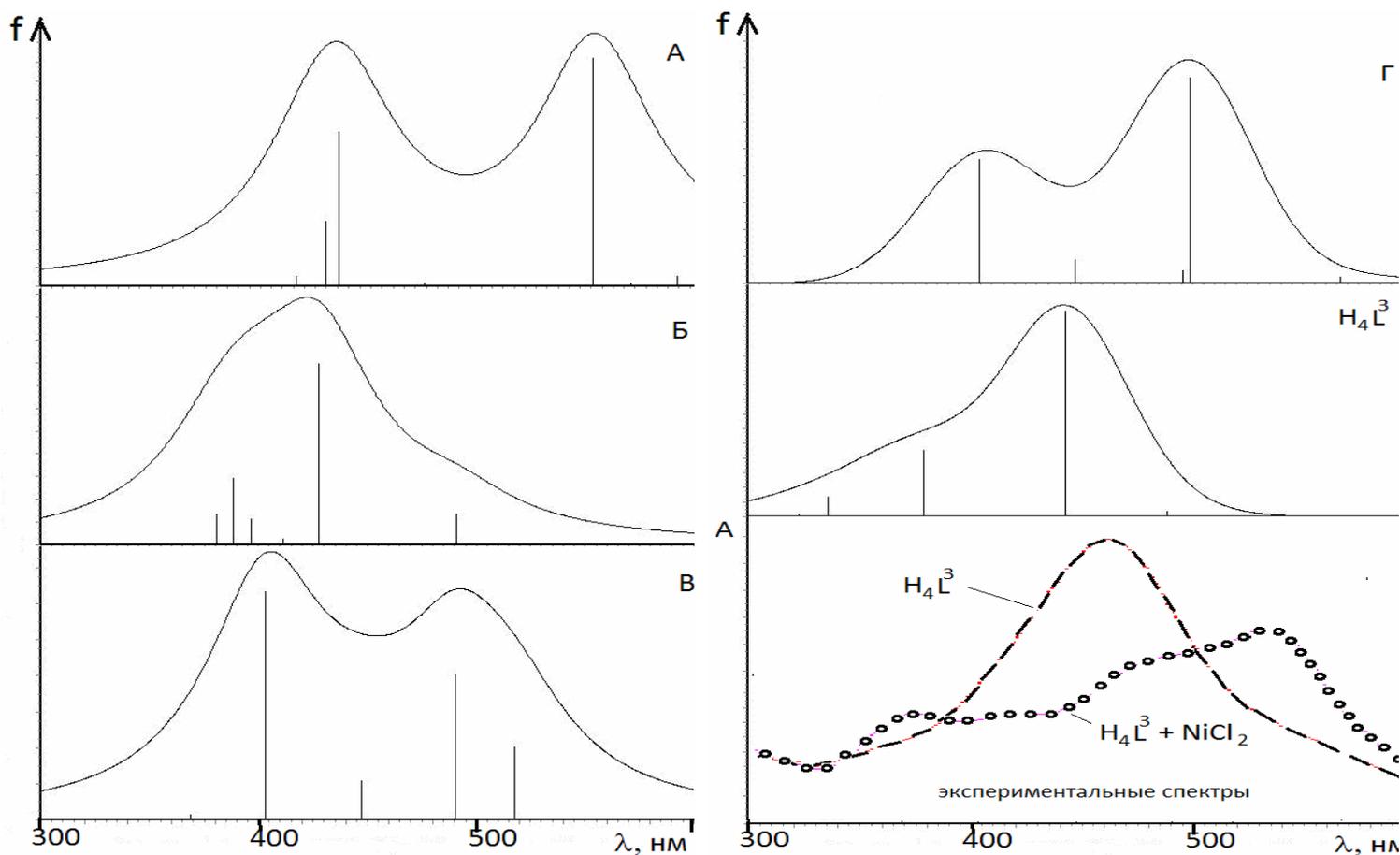


Рис. 15. Рассчитанные электронные спектры поглощения, а также изменения в экспериментальном спектре поглощения H_4L^3 при добавлении избытка $NiCl_2$

Характер ее расщепления, величина сдвига и соотношение интенсивностей при переходе к спектру комплексного соединения в наибольшей степени удовлетворяет структуре Г: плоский дважды депротонированный лиганд тридентатен и образует с катионом никеля два металлохелатных цикла (шестичленный с участием атома кислорода депротонированной гидроксильной группы фрагмента МФГ и пятичленный с участием депротонированной ОН-группы β-нитрофенольного фрагмента); центральный ион имеет конфигурацию слегка искаженного квадрата, достройка координационной сферы происходит с участием молекулы воды.

ВЫВОДЫ

1. По модифицированным методикам из кислых, нейтральных и слабощелочных водно-этанольных растворов выделено в кристаллическом состоянии 26 комплексных соединений металлов, содержащих 2,4,6-три-(N,N-диметиламинометил)фенол (HL^1); 3-амино-4-гидроксибензолсульфамид (HL^2); 2-фенилазопроизводные 2,4,6-тригидрокситолуола (H_4L^3 , H_4L^4 , H_3L^5).
2. На основании полученного массива экспериментальных (РСА, ИК и электронная спектроскопия, потенциометрия, термогравиметрия) и теоретических (квантово-химическое моделирование) данных установлены особенности строения органических молекул и координационных соединений:
3. Определены молекулярные и кристаллические структуры двух комплексных соединений, одной органической молекулы и трех кислотосоединений. Показана различная пространственная ориентация заместителей HL^1 в зависимости от характера протонирования (ди- и трикатион).
4. Изучены процессы комплексообразования в растворах, определены состав комплексов и константы их образования. Получены корреляции, связывающие устойчивость металлокомплексов с физическими и физико-химическими характеристиками ионов-комплексообразователей.
5. Проведено квантово-химическое моделирование металлохелатных циклов 2-фенилазопроизводных 2,4,6-тригидрокситолуола, на основании соответствия изменений в экспериментальных и рассчитанных электронных спектрах поглощения при комплексообразовании определен наиболее предпочтительный тип координации.

Основные результаты работы приведены в следующих публикациях:

1. Ковальчукова О.В., Сташ А.И., Страшнова С.Б., Ромашкина Е.П., Зайцев Б.Е. Синтез, кристаллические и молекулярные структуры $(H_3LCl)[CoCl_4]$ и $H_2L[CuBr_4]$ (L – 2,4,6-три-(N,N-диметиламино)метилфенол) // Кристаллография, 2010. Т. 55, № 3, с. 441–444.
2. Желтоухова (Ромашкина) Е.П., Илюхин А.Б., Страшнова С.Б., Ковальчукова О.В., Палкина К.К., Сергиенко В.С., Зайцев Б.Е. Комплексные соединения ряда p-, d- и f-

- металлов с 2,4,6-трис-(N,N-диметиламинометил)фенолом (HL). Кристаллическая и молекулярная структура $H_4L(NO_3)_3 \cdot H_2O$ и $H_4LCl_3 \cdot 3H_2O$. // Журнал неорганической химии, 2011. Т. 56. № 3. С. 392-398.
3. Ковальчукова О.В., Страшнова С.Б., Страшнов П.В., Ромашкина Е.П., Волянский О.В., Кобраков К.И. Спектральное и квантово-химическое изучение таутомерных и ионных превращений азокрасителей на основе метилфлороглуцина. // Бутлеровские сообщения, 2011. Т. 24. № 1. С. 90-94.
 4. Ковальчукова О.В., Страшнова С.Б., Страшнов П.В., Ромашкина Е.П., Волянский О.В., Кобраков К.И. Особенности координационной химии полифункциональных азотсодержащих гетероароматических гидроксисоединений. // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 24. № 1. С.76-83.
 5. Станкевич Г.С., Кобраков К.И., Волянский О.В., Ковальчукова О.В., Ушкарев В.И., Алафинов А.И., Шахнесс А.Х., Дутов М.Д., Шевелев С.А., Страшнов П.В., Ромашкина Е.П. Trinitrotoluene as a precursor in synthesis of effective azodyes and azopygments. Proceedings of the 13th Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials. Part I. 2010 г. Пардубице (Чехия). С. 255-258.
 6. Ковальчукова О.В., Волянский О.В., Ромашкина Е.П., Страшнов П.В., Кобраков К.И., Страшнова С.Б., Кузнецов Р.А. Спектральное и квантово-химическое изучение азокрасителей на основе метилфлороглуцина. // XXII симпозиум Современная химическая физика (тезисы докладов). Туапсе, 2010 г. С. 45.
 7. Желтоухова (Ромашкина) Е.П., Ковальчукова О.В. Комплексные соединения некоторых двухвалентных металлов с 2,4,6-три-(N,N-диметиламинометил)фенолом. // Материалы 45 Всероссийской конференции по проблемам математики, информатики, физики и химии. Секция химии. РУДН, 2009 г. С. 33-34.
 8. Алафинов А.И., Ковальчукова О.В., Ромашкина Е.П., Волянский О.В., Кобраков К.И. Синтез, кислотно-основное равновесие и процессы комплексообразования новых азокрасителей на основе метилфлороглуцина. // Всероссийская научная конференция (с международным участием): «Успехи синтеза и комплексообразования». РУДН, 2011 г. С. 235.
 9. Силаева Н.Ю., Ромашкина Е.П., Илюхин А.Б., Сергиенко В.С., Ковальчукова О.В. Комплексные соединения d- металлов с 3-амино-4 гидроксibenзолсульфамидом (HL). Кристаллическая и молекулярная структура HL. // Всероссийская научная конференция (с международным участием): «Успехи синтеза и комплексообразования». РУДН, 2011 г. С. 236.
 10. Ромашкина Е.П., Волянский О.В., Страшнов П.В., Акилова В.А., Ковальчукова О.В., Страшнова С.Б., Кобраков К.И. «Изучение процессов комплексообразования d-металлов с азокрасителями на основе метилфлороглуцина. // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Волгоград, 2011 г. С. 357.

Ромашкина Екатерина Петровна

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ МОНО- И ПОЛИГИДРОКСИАРОМАТИЧЕСКИЕ ЛИГАНДЫ

Выделено в кристаллическом состоянии и изучено совокупностью химических и физико-химических методов анализа 26 комплексных соединений металлов с 2,4,6-три-(N,N-диметил-аминометил)фенолом, 3-амино-4-гидроксибензолсульфамидом и рядом 2-фенилазопроизводных 2,4,6-тригидрокситолуола. Изучены процессы комплексообразования в растворах, определены константы ионизации лигандов и константы образования комплексных соединений, получены корреляции их величин с физическими характеристиками ионов-комплексообразователей. Проведено квантово-химическое моделирование металлохелатных циклов, на основании соответствия изменений в экспериментальных и рассчитанных электронных спектрах поглощения при комплексообразовании определен наиболее предпочтительный тип координации.

Romashkina Ekatherina Petrovna

SYNTHESIS, STRUCTURE, AND PROPERTIES OF COMPLEXES OF TRANSITION METALS CONTAINING MONO- AND POLYHYDROXYAROMATIC LIGANDS

26 New complex compounds of metals with 2,4,6-tris(N,N-dimethylaminomethyl)phenol, 3-amino-4-hydroxybenzene sulfamide, and some 2-phenylazo-derivatives of 2,4,6-trihydroxytoluene are isolated and studied by a set of chemical and physico-chemical methods of analysis. Processes of complex formation in solutions are studied, ionization constants of ligands as well as formation constants of metallic complexes are calculated. The correlations of these values with the physical characteristics of complex forming ions were obtained. Quantum-chemical calculations of metallochelate cycles were performed. On the base of the conformity with the changes in experimental and calculated electronic absorption spectra while complex formation, the most preferable type of coordination was proposed.