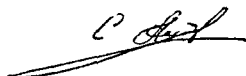


На правах рукописи



Антоников Станислав Александрович

**СТРОЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИЭДРОВ
КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА(II), НИКЕЛЯ(II) И МЕДИ(II)
С O-, N- СОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ ПО ДАННЫМ
МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

Специальность: 02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук



Краснодар – 2008

Работа выполнена на кафедре общей, неорганической химии и информационно-вычислительных технологий в химии Кубанского государственного университета, г. Краснодар.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Панюшкин Виктор Терентьевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Коган Виктор Александрович

кандидат химических наук, доцент
Горохов Роман Вячеславович

Ведущая организация: ИОНХ РАН, г. Москва

Защита состоится 23 декабря 2008 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д.212.101.10 при Кубанском государственном университете по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, ауд. 231.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Кубанского государственного университета по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, ауд. 154.

Автореферат разослан 22 ноября 2008 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент



Колоколов Ф.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Связь строения координационных соединений (КС) с проявляемыми ими свойствами была отмечена ещё в классических работах Пастера и Вернера. С тех пор проблема определения строения комплексов всегда интересовала ученых, изучающих координационные соединения поскольку, зная абсолютную конфигурацию можно было прогнозировать свойства выделяемых комплексов.

Среди основных физических методов установления строения исследуемых химических соединений одними из главных являются методы спектрального анализа и, в первую очередь, такие как: электронная и колебательная спектроскопия, радиоспектроскопия и рентгеноструктурный анализ. Каждый из перечисленных методов имеет свои особенности. Так, наиболее прямую информацию о строении молекул дает рентгеноструктурный анализ. Однако он не применим при изучении структуры КС в растворе. Поэтому в данном случае несомненную актуальность приобретают методы классической молекулярной (электронной, колебательной и радио-) спектроскопии: исследование изменения интенсивности полос поглощения спектров молярных серий позволяет установить состав, а анализ положения и формы спектральных линий – строение изучаемых комплексов.

Цель настоящей работы заключалась в синтезе и физико-химическом изучении строения КС кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с некоторыми O-, N- содержащими лигандами (дигидробензоксазинами, амидразонами и сополимером полиакриловой кислоты (ПАК) и полиакриламида(ПАА)) в растворе и твердом виде.

Выбор лигандов осуществлялся таким образом, чтобы можно было проследить влияние на структуру полиэдра $M(II)$, где $M = Cu, Ni, Co$ природы и количества донорных центров в лиганде, а также полимерной матрицы.

При этом решались следующие задачи:

1. Синтез в растворе КС $M(II)$ с дигидробензоксазинами и определение их состава на диаграммах «состав-свойство» по данным электронных спектров в области d-d-переходов.

Выделение из раствора твердых КС и изучение их методами молекулярной спектроскопии и РСА. Анализ электронных спектров КС по методу модели углового перекрытия (МУП).

2. Изучение строения КС М(II) с амидразонами в растворе методом электронной спектроскопии; выделение КС в твердом виде и изучение координационного полиэдра методами ИК и ЭПР спектроскопии.

3. Синтез и изучение строения координационного полиэдра М(II) в комплексе с полимерным лигандом (сополимер ПАК и ПАА) методами электронной и ИК спектроскопии.

На защиту выносятся:

1. Методологические вопросы определения строения комплексных соединений ионов кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с дигидробензоксазинами, амидразонами и сополимером ПАК и ПАА в растворе и твердом виде спектральными методами;
2. Полуэмпирические расчеты энергий d-орбиталей и связей металл-лиганд ионов кобальта(II), никеля(II) и меди(II) в КС;
3. Результаты экспериментальных и расчетных данных изучения комплексов ионов кобальта(II), никеля(II) и меди(II) в растворе и твердом виде с дигидробензоксазинами, амидразонами и сополимером ПАК и ПАА;
4. Сопоставление результатов молекулярной спектроскопии и полуэмпирических квантовомеханических расчетов с данными прямого рентгеноструктурного анализа на примере комплекса меди(II) с 2-[2-гидроксифенил]-4,4-дифенил-1,2-дигидро-4Н-3,1-бензоксазином (LI).

Научная новизна настоящей работы состоит в следующем:

- методами молекулярной спектроскопии определено строение комплексов М(II), где М = Cu, Ni, Co в растворе;
- выявлены и проанализированы некоторые аспекты строения комплексных соединений ионов кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с O-, N- содержащими лигандами с использованием диаграмм Танабе-Сугано;
- установлены пути определения геометрии комплексных соединений иона меди с O-, N- содержащими лигандами методом

электронной спектроскопии с привлечением квантовохимических расчетов по методу МУП;

- определены условия сопоставимости экспериментальных данных методов электронной и ЭПР спектроскопии;
- на примере комплекса меди(II) с LI показано соответствие данных электронной спектроскопии данным рентгеноструктурного анализа.

Практическое значение работы. Экспериментальные и теоретические результаты исследований по определению геометрии внутренней координационной сферы комплексных соединений ионов кобальта(II), никеля(II) и меди(II) в растворе с некоторыми производными нитрофуранзамещенных амидразонов, вносят вклад в развитие координационной химии азометинов.

Результаты исследований используются при чтении лекций по физическим методам исследований комплексных соединений для студентов химического факультета КубГУ, а также при проведении совместных научных исследований с ЮФУ (Ростов н/Д) и могут быть использованы в ИОНХ РАН, ИНХ СО РАН и др. научных учреждениях.

Работа выполнялась в рамках грантов РФФИ № 03-03-32296-а, 06-03-32881-а и 08-03-12055-офи.

Апробация работы Основные теоретические положения и результаты проведенных исследований были доложены на 5-ти международных научно-практических конференциях.

По теме диссертации опубликовано 8 работ, отражающих ее основное содержание.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 141 страницах машинописного текста, состоит из введения, 4 глав, выводов, библиографического списка цитируемой литературы, включающего 142 наименований, содержит 22 рисунка и 23 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель работы и задачи исследования.

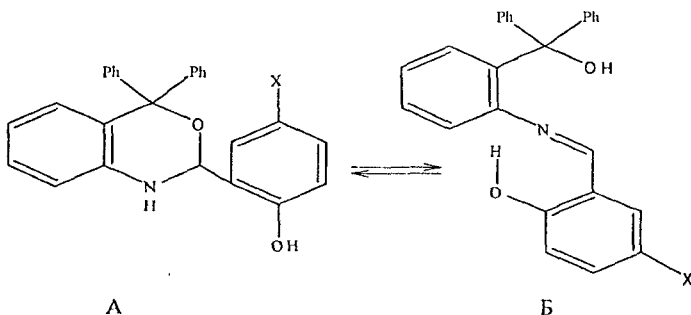
Первая глава представляет собой краткий литературный обзор работ по проблеме спектральных исследований строения КС ионов кобальта(II), никеля(II) и меди(II) как в растворе, так и в твердом виде с различными O-, N- содержащими лигандами.

Во второй главе приводятся методики экспериментальных исследований и методология расчета энергий электронных переходов и определения по результатам расчета геометрии внутренней координационной сферы ионов кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с использованием диаграмм Танабе-Сугано и метода МУП.

Третья глава посвящена определению состава и строения КС Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} в растворе с 2-[2-гидроксифенил]-4,4-дифенил-1,2-дигидро-4Н-3,1-бензоксазином (L1) и 2-[2-гидрокси-5-нитрофенил]-4,4-дифенил-1,2-дигидро-4Н-3,1-бензоксазином (L2).

3.1. Строение комплексов ионов кобальта(II), никеля(II) и меди(II) в растворе с дигидробензоксазинами

Из литературных данных известно, что дигидробензоксазины в растворе способны к таутомерному превращению в линейную азотиновую форму способную образовывать устойчивые шестичленные металлоциклы с участием атома азота и атомов кислорода фенольной и спиртовой групп.



В свою очередь, наиболее вероятным для d-элементов, является образование координационного узла хелатного типа $\text{M}(\text{O}_x\text{N}_y)$, где $\text{M} = \text{Co}^{2+}$, Ni^{2+} и Cu^{2+} , а $x+y=6$.

Синтез комплексов осуществляли непосредственным взаимодействием спиртовых растворов ацетатов металлов с дигидробензоксазинами (**L1**, **L2**) контролируя электронные спектры в области их d-d-переходов. На диаграммах «состав-свойство» отчетливо наблюдается излом кривой в области соотношения «металл-лиганд» 1:2 и менее заметный перегиб в области M:L 1:1. Твердые комплексы выделяли, поддерживая соответствующие отношения M:L в растворе, с последующим нагреванием раствора и отбором мелкокристаллического осадка. Согласно данным элементного анализа выделенные комплексные соединения имеют состав **MLAc** и **ML₂**, соответственно.

Строение синтезированного совместно с Т.Е. Апеньшевой твердого комплекса иона меди(II) с **L1** состава 1:1 было изучено методом РСА. Обнаружено, что комплекс кристаллизуется в виде двух кристаллографически независимых центросимметричных биядерных молекул сходного строения, где лиганд находится в азометинной таутомерной форме и выполняет тридентатную хелатно-мостиковую функцию. Структурные единицы кристаллов (биядерные молекулы комплексов) расположены у двух независимых центров инверсии с образованием полиэдра состава $Cu[O_4N]$.

Наличие центра инверсии в структуре биядерного комплекса позволяет дать двойную трактовку координационного полиэдра иона меди(II), а именно: 1) координация с двумя атомами кислорода и атомом азота одного лиганда в экваториальной плоскости, и атомом кислорода второго лиганда в аксиальной позиции. Четвертую экваториальную позицию в координационном полиэдре металла занимает атом кислорода монодентатно связанной ацетатной группы с образованием искаженной тетрагональной пирамиды; и 2) образование искаженного двоядерного полиэдра типа «указатель», в котором экваториальная плоскость димерного полиэдра формируется двумя атомами кислорода бензоксазина, образующими мостиковые Cu-O-Cu(I) связи и двумя атомами кислорода трифенилкарбинольной спиртовой группы, симметрично выпадающими из экваториальной плоскости относительно центра инверсии координационного полиэдра иона меди. Атомы

азота бензоксазина и одного атома кислорода ацетатного иона находятся при этом в аксиальном положении.

Анализ электронных спектров растворов комплекса в хлороформе и этиловом спирте в области d-d-переходов иона меди(II) по методу МУП позволил установить, что и в растворе комплекс существует в виде биядерной структуры: $[\text{Cu}_2(\text{L1})_2\text{Ac}_2]$.

В результате расчета параметров МУП для обеих обозначенных выше структур координационных полиэдров иона меди(II) с учетом фиксированного значения $e_{\sigma(O)} = 7100 \text{ см}^{-1}$ (установленного для комплексов меди(II) в хлороформе) получены следующие значения энергий взаимодействий: $e_{\sigma(N)} = 8322$; $e_{\pi(O)} = 3011$; $e_{\pi(N)} = 2050$ и $e_{\pi(O)} + e_{\pi(N)} = 4543 \text{ см}^{-1}$.

Полученные результаты полностью коррелируют с данными РСА для твердого комплекса и позволяют считать доказанным, что образование биядерных комплексов меди с бензоксазином происходит в растворе, а формирование кристаллической структуры твердого комплекса происходит за счет «шахматной» упаковки образованных структурных единиц.

Изучение комплексов ML_2 даёт основание предполагать наличие полиэдра состава $\text{Cu}[\text{O}_4\text{N}_2]$ с образованием либо тетрагональной либо ромбической бипирамиды. Разделение электронного спектра комплекса $\text{Cu}(\text{L1})_2$ в растворе хлороформа в области $30000\text{-}10000 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1) на Гауссовы составляющие позволяет выделить четыре компоненты, параметры которых (табл. 1) соответствуют d-d переходам.

Таблица 1 - Параметры Гауссовых компонентов полосы поглощения d-d- перехода комплекса $\text{Cu}(\text{L1})_2$

№ перехода	$\epsilon, \text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$\nu_0, \text{см}^{-1}$	$\delta_{1/2}, \text{см}^{-1}$	$f, 10^{-4}$
1	20	14047	1910	10.57
2	39	15422	1078	11.63
3	29	17111	1000	8.023
4	27	19033	1133	8.463

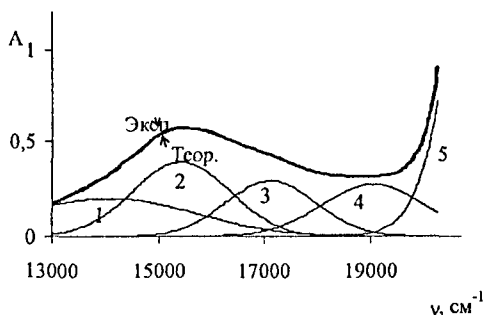


Рис. 1. Электронный спектр поглощения $5 \cdot 10^{-3}$ М раствора комплекса $\text{Cu}(\text{L1})_2$ в хлороформе и его Гауссовы компоненты

При расположении донорных атомов азота на оси x , а атомов кислорода на оси y влияние поля лигандов приводит к следующему порядку расположения орбиталей центрального атома: $d_{x^2-y^2} \gg d_{xy} > d_{xz} > d_{yz}$ (порядок расположения d_{xz} и d_{yz} объясняется тем, что атом азота образует более прочные ковалентные связи и тем самым создает более сильное поле лиганда). Уровень энергии d_z в зависимости от силы взаимодействия с лигандами в аксиальном положении может иметь различное положение. Таким образом возможны четыре варианта расположения d -орбиталей центрального атома по энергии:

$$d_{x^2-y^2} \gg d_z > d_{xy} > d_{xz} > d_{yz}; \quad (1) \quad d_{x^2-y^2} \gg d_{xy} > d_z > d_{xz} > d_{yz}; \quad (2)$$

$$d_{x^2-y^2} \gg d_{xy} > d_{xz} > d_z > d_{yz}; \quad (3) \quad d_{x^2-y^2} \gg d_{xy} > d_{yz} > d_{xz} > d_z; \quad (4)$$

В рамках метода МУП энергии d -орбиталей можно выразить как:

$$E(d_{x^2-y^2}) = 1.5(e_{\sigma(O)} + e_{\sigma(N)}); \quad E(d_{xy}) = 2(e_{\pi(O)} + e_{\pi(N)});$$

$$E(d_z) = 0.5(e_{\sigma(O)} + e_{\sigma(N)}); \quad E(d_{yz}) = 2e_{\pi(N)}; \quad E(d_{xz}) = 2e_{\pi(O)}.$$

Сопоставляя энергиям электронных переходов разности энергий d -орбиталей, получаем систему уравнений, решая

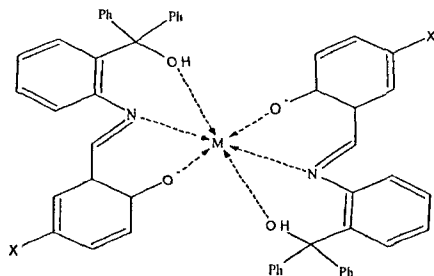
которую можно определить параметры МУП (Табл.2). При этом учитывалось фиксированное значение $e_{\sigma(O)} = 7100 \text{ см}^{-1}$ установленное для ряда комплексов меди(II) в хлороформе.

Таблица 2 - Параметры МУП, рассчитанные по электронным спектрам

Комплекс	Cu(L1) ₂		Cu(L2) ₂	
	(1)	(2)	(1)	(2)
$e_{\sigma(O)}$	7100	7100	7100	7100
$e_{\sigma(N)}$	6220	7963	6683	8447
$e_{\pi(O)}$	1062.5	2369.75	766.75	2089.75
$e_{\pi(N)}$	1946.5	3253.75	1959.25	3282.25
$e_{\pi(O)} + e_{\pi(N)}$	2458.5	4637.25	2563.75	4768.75

Анализ рассчитанных значений параметров МУП позволяет считать вариант (2) более предпочтительным, так как для него выполняется ряд очевидных соотношений, характерных для координационных связей меди(II) с N- и O-содержащими донорными группами, а именно: $e_{\lambda(N)} > e_{\lambda(O)}$ (где $\lambda = \sigma, \pi$), поскольку азот образует более прочные ковалентные связи, $e_{\sigma}/e_{\pi} \approx 3-5$ для всех донорных атомов и $e_{\pi}/e_{\sigma} > 1$.

Так как энергия d_{z^2} -орбитали может быть меньше энергии d_{xy} -орбитали лишь в случае отсутствия или слабого поля аксиальных лигандов, то можно считать, что данные электронной спектроскопии однозначно свидетельствуют о строении координационного полиэдра в виде ромбической бипирамиды:



Высказанные предположения о строении координационного полиэдра комплексов подтверждаются также данными ИК спектроскопии: в молекулах всех КС отсутствуют валентные колебания NH-связи в области 3320-3300 см^{-1} и повышается частота валентных колебаний O-H связи 3530-3450 см^{-1} . Такой факт можно объяснить тем, что при комплексообразовании бензоксазиновый цикл в молекулах лиганда раскрывается, то есть лиганды находятся в виде структуры Б.

Валентные колебания связи $\text{C}_{\text{аром}}\text{-O}$ в комплексах имеют большую частоту по сравнению с исходными лигандами (и налагаются на валентные антисимметричные колебания нитрогруппы в соединениях комплексов с **L2**), что свидетельствует о связывании фенольного атома кислорода с ионом металла. Смещение полосы поглощения валентных колебаний связи O-H до 3530-3500 см^{-1} обусловлено колебаниями третичной спиртовой группы, которая также принимает участие в координации. В ИК спектрах в области ниже 700 см^{-1} проявляются колебания связей M-O и M-N.

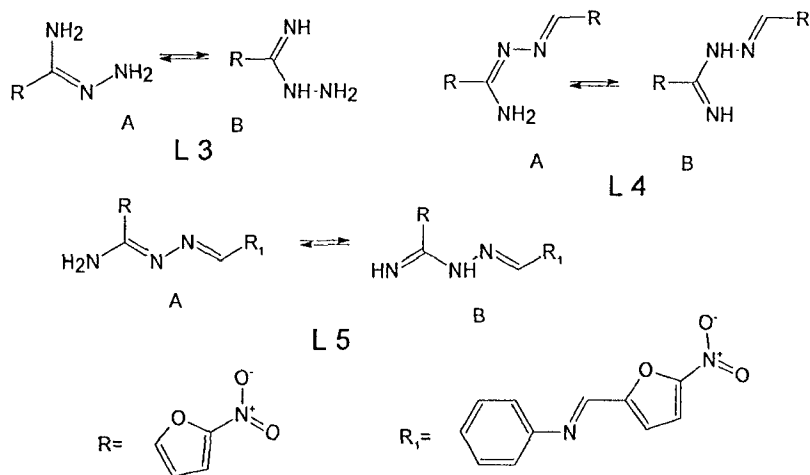
Анализ спектров ЭПР соединений Cu(L1)_2 и Cu(L2)_2 , измеренных при комнатной температуре в порошке, указывает на аксиальную симметрию ближайшего окружения иона металла: параметры спин-гамильтониана (для Cu(L1)_2 : $g_{\perp} = 2.091$; $g_{\parallel} = 2.235$, для соединения Cu(L2)_2 : $g_{\perp} = 2.085$; $g_{\parallel} = 2.240$) соответствуют плоскому строению координационного узла с транс-расположением окси- и азотиновых групп. К тому же, в ЭПР спектре соединения Cu(L2)_2 в растворе хлороформа наблюдается сверхтонкая структура (СТС) от атома меди и дополнительная сверхтонкая структура (ДСТС) от атомов азота.

Наличие пяти линий ДСТС с соотношением интенсивностей 1:2:3:2:1 и константой 14.40 см^{-1} на высокопольной компоненте СТС подтверждает координацию двух атомов азота в экваториальной плоскости комплекса, находящихся в транс-положении по отношению друг к другу. Близость значений g -фактора и константы СТС для соединений Cu(L1)_2 и Cu(L2)_2 (Cu(L1)_2 : $g_{\text{iso}} = 2.1264$, $A = 71.91 \text{ см}^{-1}$, Cu(L2)_2 : $g_{\text{iso}} = 2.1294$, $A = 71.90 \text{ см}^{-1}$) позволяет предположить для них аналогичный способ координации.

В четвертой главе обсуждаются результаты спектральных исследований комплексов других O-, N- содержащих лигандов с ионами кобальта(II), никеля(II) и меди(II) и делаются выводы об их строении.

4.1. Строение¹ комплексных соединений амидразонов по данным молекулярной спектроскопии.

Лиганды **L3**, **L4** и **L5**, имея в своем составе систему кратных связей, а также атомы с неподеленными парами электронов и подвижные атомы водорода, также могут существовать в виде двух таутомерных форм, представленных ниже. В зависимости от конкретных условий (температуры, природы растворителя) одна из форм может быть более предпочтительной. Кроме того, на стабилизацию одной из форм может также влиять природа иона-комплексообразователя и способ его координации.



В электронных спектрах поглощения амидразонов и их комплексов наблюдаются полосы поглощения разрешенных $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов в УФ-области 210 – 330 нм ($Lg \epsilon = 3,8 - 4,2$) и в видимой области. Полосы в видимой области спектра 330 – 410 нм ($Lg \epsilon = 3,9 - 4,3$) (табл. 3) обусловлены наличием сопряжения

¹ Синтез комплексов осуществлялся совместно с А.Б. Фурсиной

в структуре лигандов и вкладом поглощения запрещенных *d-d* переходов ионов изучаемых металлов. В образующихся КС полосы сопряженных $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов батохромно сдвинуты по сравнению с их положением в некоординированных лигандах.

Таблица 3 - Характеристики электронных спектров поглощения комплексов кобальта(II), никеля(II) и меди (II) с лигандами **L3-L7**

Соединение	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	lg ϵ	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	lg ϵ
L3 - 5-нитрофуран-2-амидразон	-	-	366	4,12
L4 - N3-(5-нитрофурфурилен-2)-5-нитрофуран-2-амидразон	291	3,79	406	4,32
L5 - N3-[4-(5-нитрофурфурилен-2-амино)-бензилен]-5-нитрофуран-2-амидразон	290	3,92	407	4,01
L6 - 1,4-диацетил-3,5-ди(5-нитро-2-фурил)- Δ 2-1,2,4-триазолин	323	4,54	-	-
L7 - N1-ацетил-N3-[4-(5-нитрофурфурилен-2-амино)бензилен]-5-нитрофуран-2-амидразон	279	3,6	-	-
[Co(L3) ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂	-	-	391	4,15
[Ni(L3) ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂	-	-	387	4,11
[Cu(L3) ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂	-	-	389	4,24
[Co(L4) ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂	305	3,88	410	4,05
[Ni(L4) ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂	310	4,31	412	4,38
[Cu(L4) ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂	307	4,74	406	3,97
[Ni(L5) ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂	288	4,08	413	4,23
[Ni(L6) ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂	333	4,54	-	-
[Cu(L6) ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂	329	4,57	-	-
[Co(L7) ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂	312	3,57	-	-
[Ni(L7) ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂	311	3,64	-	-
[Cu(L7) ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂	347	3,62	-	-

В ИК спектрах всех КС наблюдается широкая полоса средней интенсивности и диффузного характера с максимумом в области 3250-3350см⁻¹, которая отнесена нами к колебаниям ОН-связей молекул связанной воды, находящейся во внутренней координационной сфере изучаемых комплексов. По-видимому, внутрисферная вода находится в аксиальном положении, так как ее полосы поглощения не закрывают полосы поглощения

колебаний $\nu(\text{C-N})$ фуранового кольца и $\nu(\text{N-H})$ аминогрупп лиганда.

В спектрах комплексов полосы 3427 и 3314 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям группы NH_2 амидразонного фрагмента лиганда смещаются в длинноволновую область, что свидетельствует об участии в координации концевых аминогрупп. Полоса поглощения деформационных колебаний NH_2 -групп 1589 см^{-1} смещается до 1619-1621 см^{-1} , что также свидетельствует об участии данных групп в комплексообразовании. Смещение полос поглощения обеих аминогрупп в ИК спектре свидетельствуют о бидентатной координации иона-комплексообразователя с **L3**. Неизменность полосы поглощения 1652 см^{-1} , соответствующей колебаниям связи C=N , в спектрах свободного лиганда и его комплексных соединений исключает ее участие в координации и косвенно подтверждает бидентантную координацию **L3** с образованием хелатного цикла. Так как атомы азота неравноценны, то в дальней ИК области наблюдаются две полосы при 426-448 см^{-1} , соответствующие колебаниям связей металл-лиганд (табл. 4).

Таблица 4 - Полосы поглощения (см^{-1}) связей М-Н в ИК спектрах комплексных соединений **L3**.

Отнесение	Соединение		
	$[\text{Co}(\text{L3})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$	$[\text{Ni}(\text{L3})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$	$[\text{Cu}(\text{L3})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$
$\nu(\text{M-N}(1))$	435 ср.	432 сл.	448 ср.
$\nu(\text{M-N}(2))$	428 сл.	426 сл.	442 сл.

Сравнение ИК-спектра **L3** со спектрами его КС с ионами d-элементов показало, что положения полос поглощения колебаний фуранового кольца (ф.к.), в спектрах всех комплексов не изменяются, что свидетельствует о неучастии данной структуры в координации. Аналогичный эффект наблюдается и для полос поглощения 1546 см^{-1} и 1353 см^{-1} , соответствующих колебаниям нитрогруппы. Исходя из ИК-спектров комплексов лиганда **L4** можно предположить, что в комплексообразовании принимает участие его форма **B**, так как в ИК-спектрах комплексных соединений **L4** наблюдается только одна полоса поглощения в

области 3380 см^{-1} , соответствующая валентному колебанию вторичной амино-группы формы **B**, не участвующей в координации с ионами металлов. Поглощение же иминной группы формы **B** (участвующей в координации) реализовано в виде уширенной полосы с максимумом в области $3450\text{-}3350\text{ см}^{-1}$.

Полоса поглощения азометиновой группы **L4** в области 1646 см^{-1} смещается до 1630 см^{-1} и уменьшается по интенсивности, что связано с сопряжением, возникающим при координации. Исходя из этих данных, нами было предположено, что в комплексных соединениях данный лиганд присутствует в таутомерной форме **B**. Положения полос поглощения фурановых колец и нитрогруппы **L4** существенных изменений не претерпевают, что исключает участие в координации этих групп. В дальней ИК области наблюдаются две полосы поглощения связей М-N (Табл.5):

Таблица 5 - Полосы поглощения (см^{-1}) связей М-N в ИК спектрах комплексных соединений **L4**

Отнесение	Соединение		
	$[\text{Co}(\text{L4})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$	$[\text{Ni}(\text{L4})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$	$[\text{Cu}(\text{L4})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$
$\nu(\text{M-N}(1))$	390	408	414
$\nu(\text{M-N}(2))$	385	400	397

Таким образом, координация **L4** с изученными ионами металлов осуществляется посредством атомов азота иминной и азометиновых групп с образованием хелатного пятичленного цикла.

В спектрах КС с лигандом **L5** полосы поглощения валентных колебаний NH_2 -группы лиганда (3445 , 3374 , 3332 см^{-1}) смещаются в длинноволновую область. Положения полос поглощения C-N -связей фуранового кольца в ИК-спектрах КС практически не изменяются. Полосы поглощения 1522 см^{-1} и 1350 см^{-1} , соответствующие колебаниям нитрогруппы и полосы поглощения 1574 , 1539 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям бензольного кольца, в спектрах КС значительно не меняются. В тоже время полоса валентных колебаний азометиновой группы $\nu(\text{C=N})$ 1647 см^{-1} смещается до 1610 , 1611 и

1600 cm^{-1} . Появляются полосы в низкочастотной области (383 – 423 cm^{-1}) отнесенные нами к колебаниям связи M-N.

Все вышеизложенное свидетельствует о координации ионов металлов по атомам азота аминогруппы и азометиновой группы лиганда L6 с образованием пятичленного хелатного кольца.

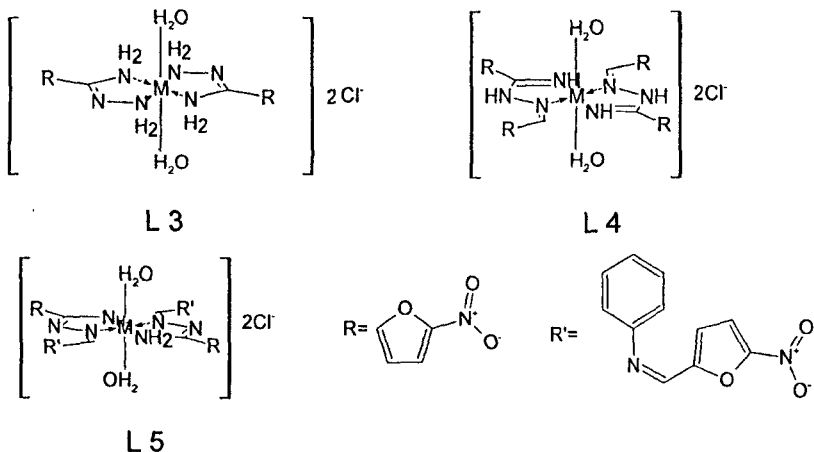


Рис. 2. Предполагаемое строение комплексных соединений $[\text{M}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$, где M – Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} .

Таким образом из данных УФ и ИК спектров следует, что в КС лиганды L3 и L5 находятся в таутомерной форме А, а лиганд L4 в таутомерной форме В. Предполагаемое строение образующихся КС, в которых ион металла координирован бидентантно лигандами, находящимися в экваториальной плоскости, и двумя молекулами воды, находящимися в аксиальном положении представлено на рис. 2.

В ИК спектрах КС с лигандом L6 полоса поглощения карбонильной группы при 1774 cm^{-1} распадается на свободную $\nu(\text{C}=\text{O})$ (1770-1774 cm^{-1}) и $\nu(\text{C}=\text{O})$ участвующую в координации (1670 cm^{-1}). Колебание триазинового кольца (1412 cm^{-1}) также смещается в низкочастотную область 1397, 1400, 1403 cm^{-1} соответственно. Колебание азометиновой группы в составе триазинового кольца 1646 cm^{-1} смещается в высокочастотную

область 1663, 1661 см^{-1} , кроме комплекса с медью, где наблюдается смещение в низкочастотную область 1637 см^{-1} . Полосы поглощения фурановых колец, нитрогруппы и связи C-N триазинового кольца практически не изменяются, а значит, эти группы в комплексообразовании не участвуют.

Таким образом, лиганд **L6**, также ведет себя как бидентантный, присоединяясь к центральному иону через карбонильный кислород и азометиновый атом азота с образованием пятичленного металлоцикла (рис.3). Именно бидентантная координация центрального иона с атомами азота азометиновой и аминогрупп приводит к относительному выравниванию электронной плотности (порядка связи) внутри образующегося пятичленного цикла, что характеризуется отмеченным выше понижением частот колебаний в ИК спектрах лигандов. Замыкание цикла и связанное с ним перераспределение электронной плотности внутри кольца лиганда приводит к усилению возмущающего действия как иона металла, так и образующихся донорно-акцепторных связей на колебания лигандов.

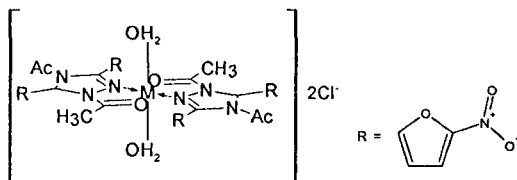


Рис. 3. Предполагаемое строение комплексных соединений $[M(L6)_2(H_2O)_2]Cl_2$, где $M - Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$.

В ИК спектрах КС лиганда **L7** (Табл.6) полоса карбонильной группы $\nu(C=O)$ 1700 см^{-1} понижается на 10-20 см^{-1} , а ее интенсивность становится слабой. Полоса $\nu(C=N)$ 1627 см^{-1} смещается до 1637, 1640 и 1586 см^{-1} , что свидетельствует о координации атома металла по атомам азота лиганда с образованием шестичленного кольца. Полосы поглощения фурановых и бензольных колец а также нитрогруппы лиганда существенных изменений не претерпевают, что исключает участие этих групп в координации (табл. б).

Таблица 6 - Полосы поглощения (см^{-1}) в ИК спектрах **L7** и его комплексных соединений.

Отнесение	Соединение			
	L7	$[\text{Co}(\text{L7})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$	$[\text{Ni}(\text{L7})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$	$[\text{Cu}(\text{L7})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$
ν (OH)		3250 ш	3250 ш	3250 ш
ν (C-H) ф.к	3132 ср	3137 ср	3132 ср	3130 ср
ν (C=O)	1700 с	1681 сл	1698 ср	1688 ср
ν (C=N)	1627 сл	1637 сл	1640 ср	1586 ср
ν (C=C) б.к	1521 пл	1537 ср	1535 ср	1520 ср
$\nu_{\text{ас}}$ (NO_2)	1545 пл	1546 ср	1544 ср	1546 ср
ν_s (NO_2)	1349 с	1350 ср	1349 ср	1348 ср
ν ф.к + δ (C-H)	1021 с	1018 ср	1018 ср	1013 ср
δ (C-H) ф. к.	964 с	962 ср	962 ср	968 ср
δ (C-H) ф. к.	811 с	810 ср	812 ср	810 ср
ν (M-N)	-	522 сл	483 ср	501 сл
ν (M-O)	-	481	392 ср	449 сл

Таким образом, лиганд **L7** образует шестичленный металлоцикл, присоединяясь к иону металла через карбонильный атом кислорода и атом азота азометиновой группы (рис 4).

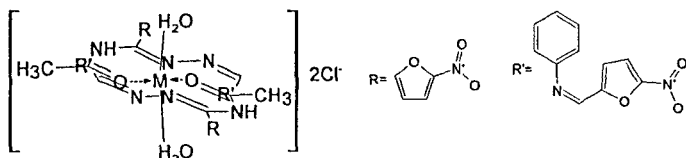


Рис. 4. Предполагаемое строение комплексных соединений $[\text{M}(\text{L7})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$, где $\text{M} - \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$.

Расчет силовых постоянных связей M-L по значениям максимумов полос поглощения позволяет судить о прочности образующихся КС. Исходя из полученных результатов расчета, лиганды по прочности образующихся комплексов можно расположить в следующий ряд: **L6** > **L7** > **L3** > **L5** > **L4** > **L1** > **L2**. Металлы, в общем, имеют близкие значения силовых постоянных связей M-L и образуют ряды $\text{Cu} \geq \text{Co} > \text{Ni}$ и $\text{Cu} > \text{Ni} \geq \text{Co}$ для пятичленных хелатных колец и $\text{Co} \geq \text{Ni} > \text{Cu}$ для шестичленного (лиганд **L7**).

Вид ЭПР-спектров КС меди (II) подтверждает высказанное выше предположение (по данным ИК-спектроскопии) о том, что КС обладают аксиальной симметрией. Величины параметров $g_{\parallel} = 2,24$ и $g_{\perp} = 2,05$ для комплекса с **L3** и $\langle g \rangle = 2,07-2,33$ для остальных комплексов также подтверждают бидентатный тип координации молекул лигандов с участием четырех атомов азота (или в транс-положении двух атомом азота и двух атомов кислорода в случае лиганда **L7**) и планарным расположением лигандов в экваториальной плоскости с сохранением на ионе меди заряда +2.

4.2. Координационный полиэдр иона кобальта(II) с полимерным лигандом (сополимер ПАК и ПАА) - **L8**.

Комплекс иона Co^{2+} с сополимером ПАК и ПАА – **L8** получали² растворением в 0.5% растворе лиганда свежесозданного гидроксида кобальта(II). Гидроксид в присутствии **L8** переходит в раствор, что позволяет однозначно установить наличие взаимодействия иона Co^{2+} с лигандом. Полученный комплекс в растворе и в твердом виде окрашен в ярко-малиновый цвет, присущий КС кобальта(II). Твердые пленки комплекса хорошо растворимы в воде и нерастворимы в органических растворителях.

Исходя из усредненного значения процентного содержания воды, металла и лиганда (6, 16 и 78% соответственно) было предположено, что с каждым ионом Co^{2+} связывается четыре донорных карбоксиакриловых (и, или) акриламидных группы лиганда. Брутто-формулу комплекса можно выразить уравнением $Co(L8)_2 \cdot H_2O$. Где **L8** = $-[CH_2-CH(COON)-CH_2-CH(CONH_2)]-$.

Частоты полос поглощения карбонильной группы у **L8** выше, чем у комплекса кобальта(II), но интенсивность заметно ниже, что объясняется участием $C=O$ групп амида в комплексообразовании, а повышение частот валентных колебаний - усилением силовой постоянной связи $C=O$ (амида).

Полосы поглощения *Амид I* и *Амид II*, присущие для ПАА, изменяются в спектре лиганда и комплекса незначительно, но по сравнению с чистым ПАА выше на 10-20 cm^{-1} , что можно

² синтез полимерного лиганда осуществлялся Зайцевым А.С.

объяснить протонизацией аминогрупп и неучастием последних в координации с ионом Co^{2+} .

Можно предположить, что линейные ветви **L8**, в процессе комплексообразования, могут образовывать как циклические, псевдоциклические, так и упорядоченные сетчатые структуры за счет водородных связей между протонированной аминогруппой, карбонильными группами ПАА и депротонированной карбоксильной группой ПАК. При этом ион Co^{2+} образует шестикоординационный, сильно искаженный полиэдр из четырех атомов кислорода карбоксильных и двух атомов кислорода амидных групп.

Предполагаемая геометрия координационных полиэдров подтверждается результатами анализа электронного спектра в видимой области, а именно: для комплекса кобальта(II) в видимой области наблюдается достаточно хорошо разрешенный $d \rightarrow d$ переход с $\lambda_{\text{макс}} = 19400 \text{ см}^{-1}$.

Известно, что у высокоспиновых соединений кобальта(II) основным термом является ${}^4\text{F}$ и для шестикоординационных псевдооктаэдрических соединений будут разрешенными следующие три перехода: $\nu_1: {}^4\text{T}_2 - {}^4\text{T}_1$; $\nu_2: {}^4\text{A}_2 - {}^4\text{T}_1$ и $\nu_3: {}^4\text{T}_1(\text{P}) - {}^4\text{T}_1$, ни один из которых не соответствует по энергии 10Dq и в видимой области регистрируется только последний. Расчет по методу МУП дает следующие параметры для комплекса: $\text{Dq} = 1273,6$ и $\text{B} = 749,2 \text{ см}^{-1}$.

Программой HyperChem промоделированы фрагменты молекулы полимерного лиганда и полиэдры КС кобальта(II). Оптимизацией полученных геометрических структур полимерного лиганда, установлено, что их центры у **L8** занимают протоны, а у комплексов – ионы кобальта (II). Это подтверждается, отмеченным выше, одновременным ростом частот полос поглощения *Амид I* и *Амид II* и понижением частоты ν_{COO^-} и, или $\nu_{\text{C-O(амида)}}$ по сравнению с ПАК и ПАА. Повышение интенсивности деформационных колебаний аминогруппы в комплексе с ионами кобальта(II) связано со значительным изменением ее локального дипольного момента, по сравнению с протоном NH_2 -группы некординированного **L8**. (Рис. 5).

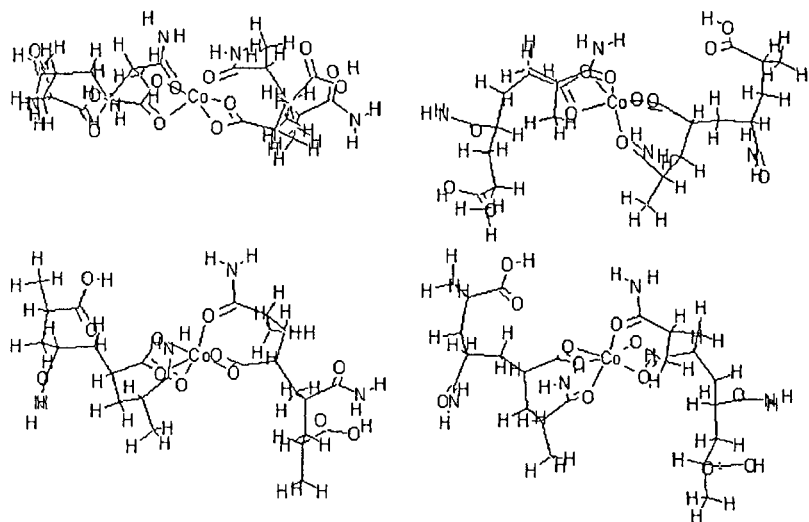


Рисунок 5 – Строение комплексных соединений кобальта(II) с **L8**.

Выводы:

1. Изучено строение координационного полиэдра комплексных соединений ионов кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с 2-[2-гидроксифенил]-4,4-дифенил-1,2-дигидро-4Н-3,1-бензоксазином (**L1**), 2-[2-гидрокси-5-нитрофенил]-4,4-дифенил-1,2-дигидро-4Н-3,1-бензоксазином (**L2**), 5-нитрофуран-2-амидразоном (**L3**), N-(5-нитрофурфурилиден-ден-2)-5-нитрофуран-2-амидразоном (**L4**), N³-[4-(5-нитрофурфурилиден-2-амино)бензилиден]-5-нитрофуран-2-амидразоном (**L5**), 1,4-диацетил-3,5-ди(5-нитро-2-фурил)-Δ²-1,2,4-триазиолином (**L6**), N¹-ацетил-N³-[4-(5-нитрофурфурилиден-2-амино)бензилиден]-5-нитрофуран-2-амидразоном (**L7**) и сополимером ПАК и ПАА (**L8**) в растворе и твердом виде методами молекулярной спектроскопии.
2. На примере комплекса иона меди(II) с **L1** показано совпадение результатов исследования строения комплекса

методами РСА и молекулярной спектроскопии с привлечением полуэмпирических расчетов по методу МУП.

3. Изучены возможные таутомерные формы лигандов и показано, что в случае **L4** в координации с ионами d-элементов принимает участие гидразидимидная форма (форма **B**). Остальные лиганды координируются с ионами d-элементов в амидразонной форме (форма **A**).

4. По данным ИК-, УФ- и ЭПР-спектроскопии показано, что бидентатная координация центрального иона с атомами азота и кислорода лигандов приводит к образованию пятичленного и шестичленного (для лигандов **L1**, **L2** и **L7**) хелатных циклов.

5. Расчет силовых констант связей металл – лиганд позволил установить, что лиганды по прочности образующихся комплексов можно расположить в следующий ряд: $L6 > L7 > L3 > L5 > L4 > L1 > L2$. Металлы, в общем, имеют близкие значения силовых постоянных связей M-L и образуют ряды $Cu \geq Co > Ni$ и $Cu > Ni \geq Co$ для пятичленных хелатных колец и $Co \geq Ni > Cu$ для шестичленного (лиганд **L7**).

6. Показано, что при образовании КС Co(II) с полимерным лигандом (сополимер ПАК и ПАА – **L8**) образуется устойчивая структура криптанного типа, где КЧ Co(II) равно 6. При этом во внутреннюю координационную сферу иона Co(II) входят четыре атома кислорода карбоксильных и два атома кислорода карбамидных групп с образованием искаженных (псевдооктаэдрических и/или тетрагональных) структур.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. С.А. Антоников, Н.Н. Буков, В.Т. Панюшкин О строении биядерного комплекса меди(II) с дигидробензоксазином // Известия РАН. Сер. химич. 2008. №11.

2. Буиклисий В.Д., Костырина Т.В., Зайцев А.С., Антоников С.А., Буков Н.Н. Строение координационного центра иона кобальта (II) с полидентатным лигандом. Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Сер. Естественные науки, 2008; N 3. С. 62-67.

3. Антоников С.А., Буков Н.Н., Панюшкин В.Т. Биядерные комплексные соединения меди(II) с дигидробензоксазином // IX Международный семинар по магнитному резонансу. Ростов-на-Дону. 2008. С. 68.
4. Антоников С.А., Буков Н.Н., Пушкарева К.С., Панюшкин В.Т. Строение биядерного комплекса меди(II) с дигидробензоксазином в растворе и твердом виде // Вторая Международная конференция «Фундаментальные и прикладные проблемы современной химии». Астрахань. 2008. С. 128-130.
5. Антоников С.А., Буков Н.Н., Панюшкин В.Т. Геометрия координационного полиэдра комплексов d-элементов с бензоксазином // Международная научно-практическая конференция «Перспективные инновации в науке, образовании, производстве и транспорте 2008». Одесса. 2008. Т. 4. С. 41-43.
6. Антоников С.А., Буков Н.Н., Панюшкин В.Т. Строение координационного полиэдра иона меди по данным электронной спектроскопии // X Международный семинар по магнитному резонансу. Ростов-на-Дону. 2007. С. 126.
7. Антоников С. А., Зайцев А. С. Строение координационного полиэдра иона Co^{2+} с сополимером полиакриламида и полиакриловой кислоты // Международная научно-практическая конференция «Перспективные инновации в науке, образовании, производстве и транспорте 2007». Одесса. 2007. Т. 4. С. 35-36.
8. Антоников С.А., Фурсина А.Б., Панюшкин В.Т. Строение комплексных соединений d-элементов с амидразонами по данным молекулярной спектроскопии // Международная научно-практическая конференция «Перспективные инновации в науке, образовании, производстве и транспорте 2006». Одесса. 2006. Т. 4. С. 75-78.

14

Антоников Станислав Александрович

**СТРОЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИЭДРОВ КОМПЛЕКСОВ
КОБАЛЬТА(II), НИКЕЛЯ(II) И МЕДИ(II) С O-, N- СОДЕРЖАЩИМИ
ЛИГАНДАМИ ПО ДАННЫМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Подписано в печать 17.11.2008. Формат 60×84 ^{1/16}.
Усл.-печ. л. 1,39. Тираж 110 экз. Заказ № 8375
Отпечатано с оригинал-макета заказчика
в типографии ООО «Просвещение-Юг»,
350059, г. Краснодар, ул. Селезнева, 2. Тел./факс: 239-68-31.