

УДК 541.49:546.732

Л. С. Скороход, И. И. Сейфуллина, Т. Ф. Гудимович

Одесский национальный университет, кафедра общей химии и полимеров
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ В СИСТЕМАХ MCl_2 — 1-АМИНОНАФТАЛИНСУЛЬФОКИСЛОТА-8 — 2-ГИДРОКСИ-1-НАФТАЛЬДЕГИД ($M = Cu, Co, Ni$)

Темплатной реакцией в системах MCl_2 — 1-аминонафталинсульфокислота-8 — 2-гидрокси-1-нафталальдегид ($M = Cu, Co, Ni$) синтезированы новые комплексные соединения. Проведена их идентификация, установлен состав: $[Cu(C_{21}H_{14}NO_4S)_2]$ (I), $[Co(C_{21}H_{13}NO_4S)(H_2O)]$ (II), $[Ni(C_{21}H_{13}NO_4S)(H_2O)]$ (III). I — III исследованы методами рентгенофазового анализа, термогравиметрии, магнитной восприимчивости, электропроводности, спектроскопии (ИК и диффузного отражения). Определена геометрия I — III и способ координации лиганда в них. Рассмотрено влияние альдегидной составляющей в молекуле основания Шиффа на возможность осуществления темплатной реакции.

Ключевые слова: 1-аминонафталинсульфокислота-8, 2-гидрокси-1-нафталальдегид, темплатный синтез.

Синтез на матрице металлов применяется, главным образом, для получения хелатных комплексов. Он удобен тем, что не требует предварительного специального синтеза соединений, используемых в качестве лигандов. Особенно перспективным и достаточно широко используемым темплатный синтез оказался при получении металлокомплексов с различными основаниями Шиффа [1].

Темплатной реакцией в системах MCl_2 [$M(CH_3COO)_2$] — 1-аминонафталинсульфокислота-8 (1,8-АНСК) — бензоин (либо салициловый альдегид), где $M = Cu, Co, Ni$ нами ранее были получены комплексы с продуктами конденсации указанных лигандов [2-4]. Неотъемлемой частью темплатного синтеза является метод модификации лигандных систем. В продолжение проводимых в этом направлении исследований была сформулирована цель настоящей работы: выяснить возможность темплатного синтеза хелатных металлокомплексов меди, кобальта, никеля с продуктом конденсации 1,8-АНСК и 2-гидрокси-1-нафталальдегида (ГНА); охарактеризовать полученные комплексы, сравнить с описанными в наших работах [2-4] и проследить влияние альдегидного фрагмента на их состав и строение.

В работе были использованы хлориды меди (II), кобальта (II), никеля (II), 1,8-АНСК, ГНА марки «х.ч.».

Методика синтеза соединений I-III

Раствор (0,006 моль 1,8-АНСК в 100 мл воды) смешивали с раствором (0,006 моль ГНА в 50 мл спирта) и кипятили с обратным холодильником в присутствии

0,03 моль безводного ацетата натрия в течение 1 ч. Затем добавляли горячий раствор хлорида Cu^{2+} (I), Co^{2+} (II), Ni^{2+} (III) (0,003 моль в 25 мл спирта) и дополнительно кипятили еще 1 ч. После охлаждения в реакционные смеси по каплям добавляли NH_4OH до появления осадков. Осадки отделяли на фильтре Шотта, промывали спиртом, эфиром и высушивали при комнатной температуре над безводным $CaCl_2$ до постоянной массы. Выход: I – 62,3%; II – 54,8%; III – 59,1%.

Содержание меди, кобальта, никеля определяли спектральным рентгенофлуоресцентным методом на спектрометре СПАР-1 с медным излучением в режиме 12 кВ – 10 мА со скоростью отсчета 400 имп/с, углерод, водород, азот – на C,H,N-анализаторе, серу – по методу Шенигера.

Рентгенограммы снимали на дифрактометре ДРОН-05 на железном антикатоде. Межплоскостные расстояния определяли по таблицам [5].

Термогравиметрический анализ проводили на Q-дериwатографе системы Паулик-Паулик-Эрдей в статической воздушной атмосфере в температурном интервале 20-500°C, скорость нагрева 10 град/мин, эталон – $\alpha-Al_2O_3$.

ИК спектры записывали в диапазоне 4000-400 cm^{-1} на приборе Specord 75IR с использованием стандартной методики прессования таблеток с KBr.

Спектры диффузного отражения регистрировали на спектрометре Specord M-40 в области 30000-12000 cm^{-1} .

Для расчета молярной электропроводности проводили измерение активного сопротивления $1 \cdot 10^{-3}$ М растворов соединений I-III в диметилформамиде с помощью измерителя сопротивления (цифрового) Е 7-8 в пределах 0-10 МОм в сосуде Аррениуса.

Магнитную восприимчивость определяли по методу Гуи при температуре 293 К. В качестве эталона для калибровки использовали $Hg[Co(NCS)_4]$.

Результаты и их обсуждение

Темплатной реакцией 1,8-АНСК с ГНА и хлоридом соответствующего двухвалентного металла (медь, кобальт, никель) получены комплексы I-III. Молярное соотношение металл : лиганд = 1:2 в I, а в комплексах II, III = 1:1.

Полученные соединения устойчивы на воздухе, растворимы в диметилсульфоксиде и диметилформамиде, нерастворимы в воде. Информация о них представлена в табл.1.

Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют об индивидуальности полученных соединений (табл.2).

Комплексы I-III являются незлектролитами. Согласно данным термогравиметрии, I представляет собой безводный продукт, а II, III содержат одну молекулу воды, высокая температура удаления которой (~140°C) свидетельствует о том, что она расположена в внутренней сфере комплексов. Соединения I-III отличаются высокой термической устойчивостью и плавятся с разложением при 280, 280, 300°C, соответственно.

О способе координации лигандов в комплексах судили на основании сравнения ИК спектров 1,8-АНСК, ГНА и I-III. Было обнаружено, что в ИК спектрах I-III (табл.3) отсутствуют полосы валентных колебаний $C=O$, NH_2 -групп, а так-

же деформационных колебаний последней. При этом появились новые полосы валентных колебаний координированных $C=N$, из чего следовало, что лиганд представляет собой продукт конденсации 1,8-АНСК и ГНА, связанный с комплексообразователем через атом азота азометина.

Таблица 1

Результаты химического анализа и некоторые характеристики комплексов I-III

Соединение	Цвет	Формула	Содержание $\left(\frac{\text{найденно}}{\text{вычислено}}\right), \%$					Молярная электропроводность, $\text{Ом}^{-1}\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$	$\mu_{\text{эф}}$ М.Б. (293 К)
			C	H	N	S	M(II)		
I	желтый	$[\text{Cu}(\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{NO}_4\text{S})_2]$	62,13 61,80	3,19 3,43	3,71 3,43	8,04 7,85	8,01 7,79	30,0	2,17
II	светло-коричневый	$[\text{Co}(\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{NO}_4\text{S})(\text{H}_2\text{O})]$	55,42 55,75	3,51 3,32	3,18 3,10	7,19 7,08	13,31 13,05	18,0	3,89
III	светло-зеленый	$[\text{Ni}(\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{NO}_4\text{S})(\text{H}_2\text{O})]$	56,03 55,75	3,14 3,32	3,01 3,10	7,22 7,08	12,88 13,05	28,8	2,69

Таблица 2

Рентгенограммы комплексов I-III

I		II		III	
d, Å	I/I ₀ , %	d, Å	I/I ₀ , %	d, Å	I/I ₀ , %
3,39	39	3,43	48	4,38	29
3,67	39	3,53	44	4,46	33
4,28	39	3,62	32	4,93	43
4,67	54	4,48	40	6,27	31
5,70	46	4,91	60	6,73	41
6,39	81	5,79	32	13,85	100
6,58	92	16,53	100	14,97	43
6,73	100				
8,59	64				

В ИК спектре I было отмечено уменьшение частот валентных и деформационных колебаний ОН-группы, а в спектрах II, III вообще ее исчезновение, а также смещение в низкочастотную область полосы валентных колебаний C-O (табл.3). Такие различия в ИК спектрах были отнесены за счет координации лигандов через кислород, причем в случае соединений II, III, с учетом их состава, депротонированной гидроксигруппы, а для I без депротонирования. При этом в спектрах I-III были обнаружены новые полосы, характерные для валентных колебаний связей M-N, M-O, а в II-III деформационных колебаний координированной молекулы воды (табл.3).

Таблица 3

Отнесение основных колебательных частот (cm^{-1}) в ИК спектрах 1,8-АНСК, ГНА и комплексов I-III

	1,8-АНСК	ГНА*	I	II	III
$\nu(OH)+\nu(NH_2)$	3400, 3320	3450	3200	3600 – 3400	3600 – 3400
$\delta(H_2O)$				1620	1620
$\delta(NH_2)$	1610				
$\nu(C=N)$			1570	1580	1580
$\nu(SO_2)$	1230, 1050		1110, 1030	1110, 1030	1110, 1030
$\nu(OH)$ плоск.		1390	1350	1370	1370
$\nu(C-O)$		1200	1200	1190	1180
$\delta(OH)$ неплоск.		720	680	690	690
$\nu(M-N)$			530	520	520
$\nu(M-O)$			480	470	470

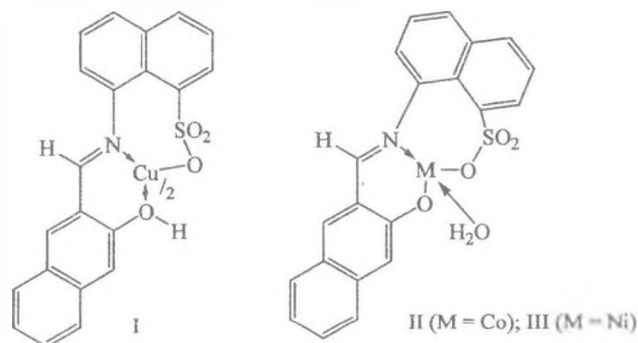
Изменения были зафиксированы в области полос поглощения сульфогруппы (табл.3). Произошло их смещение, указывающее на участие этой группы в связи с комплексообразователем.

Исходя из данных ИК спектроскопии, можно утверждать, что лиганд в комплексах I-III связан с центральным атомом тридентатно-циклически.

Для определения пространственного строения синтезированных комплексов были использованы данные измерения магнитной восприимчивости (табл.1) и спектроскопии диффузного отражения. СДО поликристаллического образца соединения I характеризуется наличием одного электронного перехода в области $\sim 14000\text{ см}^{-1}$ ($^2E_g \rightarrow ^2T_{2g}$), значение эффективного магнитного момента равно 2,17 М.Б. (табл.1), что соответствует геометрии аксиально удаленного октаэдра, что характерно для хелатов меди (II), обладающих пластичной координацией [6].

С учетом данных СДО ($\nu_3 = 15800\text{ см}^{-1}$ (II), 16000 см^{-1} (III)) и величины эффективных магнитных моментов (табл.2) можно констатировать, что II-III представляют собой тетраэдры. Несколько заниженные значения $\mu_{\text{эф}}$ для них свидетельствуют о том, что в этих случаях происходит искажение тетраэдрической симметрии в сторону плоского квадрата, вызванное влиянием электронных и стерических эффектов хелатирующих лигандов [7].

В итоге для впервые полученных комплексов I-III были предложены следующие схемы строения:



Таким образом, установлено, что изменение альдегидного фрагмента в ряду (бензоин, салициловый альдегид, ГНА) в молекуле основания Шиффа (ОШ) не препятствует получению комплексов I-III темплатной реакцией в слабощелочной среде ($\text{pH} \sim 8$). Однако при этом меняется проявляемая лигандами дентатность (бидентатная в случае салициловой составляющей и тридентатная – для бензоиновой и гидроксинафталальдегидной) [2-4]. Замена комплексообразователя (Cu, Co, Ni) здесь не сказывается. Совместное влияние пространственного строения лиганда и центрального атома находит свое отражение в разнообразии геометрии получаемых металлохелатов: плоский квадрат, тетраэдр, как II, III, октаэдр, как I [2-4].

Литература

1. Гарновский А. Д., Васильченко И. С., Гарновский Д. А. Современные аспекты синтеза металлокомплексов. Основные лиганды и методы. — Ростов на Дону: ЛаПО, 2000. — 355 с.
2. Сейфуллина И. И., Скороход Л. С., Минин В. В., Лирин Г. М. Новые комплексы меди (II) с основаниями Шиффа — производными α -гидрокси- α -фенилацетофенона, нафтиламина и его сульфокислот // Ж. неорганической химии. — 1998. — Т. 43, № 12. — С. 1953 – 1957.
3. Скороход Л. С., Сейфуллина И. И. Новые комплексы кобальта (II), никеля (II) с основаниями Шиффа — производными α -гидрокси- α -фенилацетофенона и аминафталинсульфокислот // Ж. неорганической химии. — 1999. — Т. 44, № 8. — С. 1309 – 1315.
4. Сейфуллина И. И., Скороход Л. С., Джамбек С. А. Металлохелаты кобальта, никеля с продуктами конденсации аминафталинмоно(ди)сульфокислот и салицилового альдегида // Координационная химия. — 2000. — Т. 26, № 4. — С. 278 – 283.
5. Толкачев С. С. Таблицы межплоскостных расстояний. — Л.: Химия, 1968. — 132 с.
6. Дроздов А. А., Григорьев А. Н., Мартыненко Л. И. Разнолигандные комплексы меди (II) с β -дикетонатами и азотдонорными лигандами // Ж. неорганической химии. — 1992. — Т. 37, № 9. — С. 2043 – 2049.
7. Зеленцов В. В., Богданов А. П. Магнетохимия координационных соединений кобальта (II) // Ж. неорганической химии. — 1976. — Т. 21, № 8. — С. 2003 – 2021.

Скороход Л. С., Сейфуллина И. И., Гудимович Т. Ф.

Одесский национальный университет, кафедра общей химии та полимерів
вул. Дворянская, 2, Одеса, 65026, Україна

ТЕМПЛАТНИЙ СИНТЕЗ В СИСТЕМАХ MCl_2 — 1-АМИНОНАФТАЛИНСУЛЬФОКИСЛОТА-8 — 2-ГИДРОКСИ-1-НАФТАЛЬДЕГИД ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}$)

Резюме

Темплатною реакцією в системах MCl_2 — 1-амінонафталінсульфо кислота-8 — 2-гідрокси-1-нафталальдегід ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}$) синтезовані нові комплексні сполуки. Проведено їх ідентифікацію, встановлено склад: $[\text{Cu}(\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{NO}_4\text{S})_2]$ (I), $[\text{Co}(\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{NO}_4\text{S})(\text{H}_2\text{O})]$ (II), $[\text{Ni}(\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{NO}_4\text{S})(\text{H}_2\text{O})]$ (III). I-III досліджені методами рентгенофазового аналізу, термогравіметрії, магнітної сприйнятливості, електропровідності, спектроскопії (ІЧ та дифузного відбивання). Визначені геометрія I-III та спосіб координації ліганда в них. Розглянуто вплив альдегідної складової в молекулі основи Шиффа на можливість здійснення темплатної реакції.

Ключові слова: 1-амінонафталінсульфо кислота-8, 2-гідрокси-1-нафталальдегід, темплатний синтез.

Skolrokhod L. S., Seifullina I. I., Gudymovych T. F.

Odessa national university, department of general chemistry and polymers
Dvoryanskaya st., 2, Odessa, 65026, Ukraine

TEMPLATE SYNTHESIS IN SYSTEMS MCl_2 — 1-AMINONAPHTHALENESULFONIC -8 ACID — 2-HYDROXY-1-NAPHTHALDEHYDE ($M = Cu, Co, Ni$)

Summary

New complexes were synthesized in systems MCl_2 — 1-aminonaphthalenesulfonic-8 acid — 2-hydroxy-1-naphthaldehyde ($M = Cu, Co, Ni$) by template reaction. The compounds were identified, their composition were determined: $[Cu(C_{21}H_{14}NO_4S)_2]$ (I), $[Co(C_{21}H_{13}NO_4S)(H_2O)]$ (II), $[Ni(C_{21}H_{13}NO_4S)(H_2O)]$ (III). I-III were studied by X-ray powder diffraction, thermogravimetry, and IR and diffuse reflection spectroscopy, their magnetic susceptibilities and electric conductivities were measured. The geometry I-III and the coordination modes of ligands were determined.

Keywords: 1-aminonaphthalenesulfonic-8 acid, 2-hydroxy-1-naphthaldehyde, template synthesis.