

УДК 541.49:546.562

**Л. С. Скороход, И. И. Сейфуллина, Т. Ф. Гудимович,
И. Я. Лавриненко**Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
кафедра общей химии и полимеров,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина

НОВЫЕ ХЕЛАТЫ МЕДИ(II) С ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА — ПРОДУКТАМИ КОНДЕНСАЦИИ САЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА И ПРОИЗВОДНЫХ АМИНОНАФТАЛИНА

Синтезированы комплексы меди(II) (I—III) с основаниями Шиффа, полученными конденсацией салицилового альдегида с 1-аминонафталином (HL^1), 1,8-диаминонафталином (H_3L^2), 1-аминонафталинсульфоокислотой-8 (H_2L^3): $[\text{Cu}(\text{HL}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (I), $[\text{Cu}(\text{H}_3\text{L}^2)_2]$ (II), $[\text{Cu}(\text{HL}^3)_2]$ (III). I—III исследованы методами элементного, рентгенофазового анализов, термогравиметрии, магнитной восприимчивости, электропроводности, спектроскопии (ИК- и диффузного отражения). Определены способ координации лигандов и геометрическое строение полученных комплексов.

Ключевые слова: 1-аминонафталин, 1,8-диаминонафталин, 1-аминонафталинсульфоокислота-8, салициловый альдегид, основания Шиффа, медь (II).

Ранее нами были синтезированы комплексы Co(II) , Ni(II) с основаниями Шиффа — продуктами конденсации салицилового альдегида (СА): и 1-аминонафталином ($\text{1-АН}(\text{HL}^1)$) [1]; и 1,8-диаминонафталином ($\text{1,8-ДАН}(\text{H}_3\text{L}^2)$) [2]; и 1-аминонафталинсульфоокислотой-8 ($\text{1,8-АНСК}(\text{H}_2\text{L}^3)$) [3]. Получена полная физико-химическая характеристика лигандов и комплексов.

В развитие данных исследований с целью определения влияния комплексобразователя на состав, строение и свойства образующихся координационных соединений была спланирована настоящая работа.

В её задачи входило:

— получить комплексы Cu(II) с HL_1 , H_3L^2 , H_2L^3 ;

— охарактеризовать их совокупностью элементного, рентгенофазового анализов, термогравиметрии, электропроводности, спектроскопии (ИК- и диффузного отражения);

— сравнить состав, свойства и геометрию комплексов с HL_1 , H_3L^2 , H_2L^3 .

В качестве лигандов (HL_1 , H_3L^2 , H_2L^3) в процессах комплексобразования с хлоридом меди(II) использовали основания Шиффа, полученные и всесторонне исследованные нами ранее [1—3].

Методика синтеза соединений I—III (табл. 1)

Горячие этанольные растворы лигандов: 0,005 моль HL_1 в 50 мл, 0,004 моль H_3L^2 в 50 мл, 0,0013 моль H_2L^3 в 45 мл смешивали с раствором дигидрата хлорида меди (II) и кипятили на водяной бане с обратным холодильником в течение 1 ч. Соотношение исходных компонентов составляло 1:2 для $\text{Cu}:\text{HL}_1$ и 1:1 для $\text{Cu}:\text{H}_3\text{L}^2(\text{H}_2\text{L}^3)$. После охлаждения в реакционные смеси по каплям добавляли водный раствор аммиака до появления осадков I—III. Осадки отфильтровывали, промывали спиртом, эфиром

Таблица 1
Результаты элементного анализа и некоторые характеристики комплексов I—III

Комп- лекс	Формула	Содержание (найдено/вычислено)					Цвет	Молярная элек- тропроводность, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$	$\mu_{\text{эф.}}$, М. Б. (293 К)
		C	H	N	Cu	H ₂ O			
I	$[\text{Cu}(\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{NO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	68,80/68,98	4,00/4,06	4,92/4,73	10,51/10,74	6,28/6,08	Терракотовый	8,4	2,18
II	$[\text{Cu}(\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O})_2]$	69,73/69,68	4,23/4,44	9,32/9,56	10,71/10,85		Светло-коричневый	10,1	2,20
III*	$[\text{Cu}(\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{NO}_4\text{S})_2]$	57,30/57,02	3,02/3,35	3,78/3,91	8,60/8,88		Ярко-коричневый	9,6	1,90

* Найдено/вычислено, %S: 8,69/8,94.

и высушивали при комнатной температуре над безводным CaCl_2 до постоянной массы. Выход: I — 65,6 %; II — 68,3 %; III — 72,6 %.

Содержание меди определяли спектральным рентгенофлуоресцентным методом на спектрометре СПАРК-1 с медным излучением в режиме 12 кВ — 10 мА со скоростью отсчёта 400 имп/с; углерод, водород, азот — на С, Н, N-анализаторе; серу — по методу Шенигера.

Рентгенограммы снимали на дифрактометре ДРОН-05 на железном антикатоде. Межплоскостные расстояния определяли по таблицам [4].

Термогравиметрический анализ проводили на Q-дериватографе Паулик—Паулик—Эрдей в статической воздушной атмосфере в температурном интервале 20—500 °С, скорость нагрева 10 град/мин, эталон — $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. ИК-спектры записывали в диапазоне 4000—350 см^{-1} на спектрометре Spectrum-Elmer BX-II FT-IR (таблетки с KBr).

Спектры диффузного отражения (СДО) регистрировали на спектрометре Perkin-Elmer Lambda-9 в области 3000—30 000 см^{-1} , стандарт MgO ($\beta_{\text{Mg}} = 100\%$).

Измерение активного сопротивления миллимолярных диметилформаидных растворов I—III для расчёта молярной электропроводности проводили с помощью измерителя сопротивления (цифрового) Е 7—8 в пределах 0—10 мОм в сосудах Аррениуса.

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

Результаты и их обсуждение

Синтез комплексов I—III (табл. 1) осуществлён взаимодействием $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с соответствующими лигандами (HL_1 , H_3L^2 , H_2L^3). На основании элементного анализа в комплексах I—III реализуется молярное соотношение Cu^{2+} :лиганд = 1:2.

Полученные соединения (I—III) устойчивы на воздухе, растворимы в ДМФА и ДМСО, нерастворимы в воде. Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют об индивидуальности полученных соединений. Комплекс II рентгеноаморфный, а I, III характеризуются собственными наборами межплоскостных расстояний и относительных ин-

тенсивностей: d, E (I/10, %) — I: 2,94 (40), 3,42 (40), 3,81 (62), 6,08 (56), 6,46 (90), 6,81 (100), 9,24 (44), 9,81(56); III: 3,67 (50), 4,04 (19), 6,69 (85), 13,51 (100), 14,57 (54).

Соединения I—III являются неэлектролитами (табл. 1) [5].

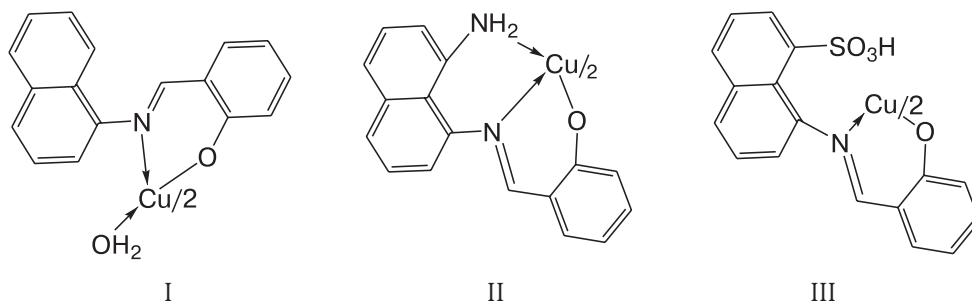
По результатам элементного анализа и термогравиметрии установлено, что в состав комплекса I входят две молекулы воды, чему соответствует убыль массы на кривой ТГ. Их удаление происходит в интервале 130—160 °С. Это позволяет сделать вывод о их внутрисферном характере, что подтверждается присутствием в ИК-спектре указанного комплекса полос деформационных колебаний координированных молекул воды (табл. 2). В отличие от I, термическое разложение II, III не сопровождается низкотемпературным эндоэффектом. Последующий термолиз I — III происходит однотипно. Они термостабильны вплоть до 290 °С (I), 320 °С (II) и 260 °С (III). Затем происходит горение I—III с экзоэффектом. Следует отметить, что термическая устойчивость комплексов Cu(II) выше, чем комплексов Ni(II), Co(II) с соответствующими лигандами.

Сравнение ИК-спектров (HL^1 , H_3L^2 , H_2L^3) и комплексов I—III свидетельствует об отсутствии в спектрах последних полосы валентных колебаний связей OH (табл. 2). Следовательно, лиганды входят в состав комплексов I—III в депротонированной форме. В области колебаний $\nu(C=N)$ (I—III), $\delta(NH_2)$ (II), $\nu(C-O)$ (I—III) обнаружены низкочастотные сдвиги, вызванные участием этих группировок в координации с медью(II). Это нашло подтверждение и в появлении полос поглощения $\nu(Cu-N)$ и $\nu(Cu-O)$ в спектрах I—III. Отсутствие изменений в области $\nu(SO_2)$ для III указывает на то, что эта группа остается вакантной и не связывается с Cu(II).

Пространственное строение комплексов было определено на основании данных СДО и значений эффективных магнитных моментов.

СДО поликристаллических образцов I, II содержат один электронный переход в области $\sim 1400 \text{ см}^{-1}$ (${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$), что соответствует геометрии аксиально удаленного октаэдра [6, с. 211], а III — два перехода ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g}$ ($16\,700 \text{ см}^{-1}$) и ${}^2B_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ ($19\,500 \text{ см}^{-1}$), характерные для плоскоквадратного окружения Cu^{2+} [6, с. 213]. Это согласуется и со значениями эффективных моментов.

В итоге для комплексов I—III были предложены схемы строения.



Таким образом, проведенное исследование позволило проследить влияние иона-комплексообразователя на способ координации лигандов (HL^1 , H_3L^2 , H_2L^3), а также состав и строение образующихся соединений: с HL^1 комплексы кобальта(II), никеля(II) — тетраэдры, а меди(II) — октаэдр состава $M^{2+}:HL^1 = 1:2$. H_3L с Co(II), Cu(II) образует октаэдры состава $M^{2+}:H_3L^3 = 1:2$, а с Ni(II) — димер с октаэдрическим окружением каж-

Отнесение некоторых колебательных частот (см^{-1}) в ИК-спектрах поглощения лигандов и комплексов (I—III)

Соединение	HL ^I [1]	I	H ₃ L ² [1]	II	H ₂ L ³ [3]	III
$\nu(\text{OH})$	3480		3480		3480	
$\delta(\text{H}_2\text{O})$		1630				
$\nu(\text{C}=\text{N})$	1600	1580	1590	1530	1600	1560
$\delta(\text{NH}_2)$			1640	1575		
$\nu(\text{SO}_2)$					1230, 1080	1230, 1080
$\nu(\text{C}-\text{O})$	1190	1160		1145	1190	1150
$\nu(\text{Cu}-\text{N})$		590		600		605
$\nu(\text{Cu}-\text{O})$		480		520		490

дого иона Ni^{2+} состава $\text{Ni}^{2+}:\text{HL}^3 = 2:2$. Комплексы кобальта (II), никеля(II) и меди(II) с H_2L^3 — тетраэдры состава $\text{M}^{2+}:\text{H}_2\text{L}^3 = 1:2$. ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$) и 1:1 ($\text{M} = \text{Ni}$). Реализуется бидентантная координация H_2L^3 для Co(II) , Cu(II) и тридентатная — для Ni(II) .

Литература

1. Скороход Л. С., Сейфуллина И. И., Джамбек С. А. Комплексы никеля (II), кобальта (II) с продуктами конденсации 1-аминонафталина, 2-аминонафталин-сульфокислоты-5 и ароматических карбинолов // Коорд. химия. — 2002. — Т. 28, № 9. — С. 684—688.
2. Скороход Л. С., Сейфуллина И. И., Власенко В. Г., Пирог И. В. Синтез и строение металлохелатов Ni (II), Co (II) с продуктами различной конденсации 1,8-диаминонафталина и салицилового альдегида // Коорд. химия. — 2007. — Т. 33, № 5. — С. 338—344.
3. Скороход Л. С., Сейфуллина И. И., Джамбек С. А. Металлохелаты кобальта (II), никеля (II) с продуктами конденсации аминаонафталинмоно(ди)сульфокислот и салицилового альдегида // Коорд. химия. — 2000. — Т. 26, № 4. — С. 278—283.
4. Толкачев С. С. Таблицы межплоскостных расстояний. — Л.: Химия, 1968. — 132 с.
5. Geary W. I. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterization of coordination compounds // Coord. Chem. Rev. — 1971. V. 7. — P. 81—122.
6. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. Т. 2. — М.: Мир, 1987. — С. 211—213.
7. Богданов А. П., Зеленцов В. В., Строев А. К. Магнетохимия и электронная спектроскопия координационных соединений меди (II) // Журн. неорган. химии. — 1982. — Т. 27, № 1. — С. 5—18.

Л. С. Скороход, І. Й. Сейфулліна, Т. Ф. Гудимович,
І. Я. Лавриненко

Одеський національний університет, кафедра загальної хімії і полімерів,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

**НОВІ ХЕЛАТИ МІДІ(II) З ОСНОВАМИ ШИФФА —
ПРОДУКТАМИ КОНДЕНСАЦІЇ САЛІЦИЛОВОГО АЛЬДЕГІДУ
ТА ПОХІДНИХ АМІНОНАФТАЛІНУ**

Резюме

Синтезовано комплекси міді(II) (I—III) з основами Шиффа, що добуто конденсацією саліцилового альдегіду з 1-амінонафталіном (HL¹), 1,8-діамінонафталіном (H₃L²), 1-амінонафталінсульфою 8 (H₂L³):[Cu(HL¹)₂(H₂O)₂] (I), [Cu(H₂L²)₂] (II), [Cu(HL³)₂] (III). I—III досліджено методами елементного, рентгенофазового аналізу, термогравіметрії, магнітної сприйнятливості, електропровідності, спектроскопії (ІЧ- і дифузного відбиття). Визначено спосіб координації лігандів і геометричну будову добутих комплексів.

Ключові слова: 1-амінонафталін, 1,8-діамінонафталін, 1-амінонафталінсульфо-кислота-8, саліциловий альдегід, основи Шиффа, мідь(II).

L. S. Skorokhod, I. I. Seifullina, T. F. Gudymovich, I. Y. Lavrinenko

Odessa National University, Department of General Chemistry and Polymers,
Dvoryanskaya st., 2, Odessa, 65082, Ukraine

**NEW COPPER(II) CHELATES WITH SHIFF BASES —
CONDENSATION PRODUCTS OF SALICYLIC ALDEHYDE
AND AMINONAPHTHALEN DERIVATIVES**

Summary

The copper (II) complexes (I—III) with Schiff bases — condensation products of salicylic aldehyde with 1-aminonaphthalen (HL¹), 1,8-diaminonaphthalen (H₃L²), 1-amino-8-naphthalensulfonic acid (H₂L³): [Cu(HL¹)₂(H₂O)₂] (I), [Cu(H₂L²)₂] (II), [Cu(HL³)₂] (III) — were synthesized. I—III were investigated by elementary analysis, X-ray powder diffraction, thermogravimetry, magnetic susceptibility and electric conductivity measurements, IR and diffuse reflectance spectroscopy. The way of coordination and the geometry of synthesized complexes were determined.

Key words: 1-aminonaphthalen, 1,8-diaminonaphthalen, 1-amino-8-naphthalene-sulfonic acid, salicylic aldehyde, Schiff bases, copper(II).