

УДК 541.49:546.273'16

М. В. Шестакова¹, А. Н. Чеботарев²¹Одесский национальный морской университет, ул. Мечникова, 34, Одесса, Украина, 65000²Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, ул. Дворянская, 2, Одесса, Украина, 65082, alexch@ukr.net

СОСТАВ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ ТЕТРАФТОРОБОРАТОВ Zn(II) С ИЗОМЕРНЫМИ ФЕНИЛЕНДИАМИНАМИ

Препаративным путем синтезированы комплексные тетрафторобораты Zn(II) с изомерными фенилендиаминами. С помощью ряда физико-химических методов исследования доказаны состав и строение синтезированных соединений. Установлен внешнесферный характер координации тетрафтороборат-иона. Показано, что положение аминогруппы в бензольном кольце фенилендиаминов и способ синтеза определяет состав и строение комплексных тетрафтороборатов аминов.

Ключевые слова: тетрафтороборат, фенилендиамин, комплекс.

Комплексные тетрафторобораты металлов с азотсодержащими органическими основаниями обладают некоторыми особенностями состава и строения и давно вызывают интерес у исследователей [1, 2]. Важной особенностью подобных соединений является неоднозначный характер связывания BF_4^- . Тетрафтороборат-ион в силу своей природы в координационных соединениях выступает обычно как противоион. Однако известен ряд соединений, в которых BF_4^- участвует в координации как полноценный моно- либо бидентатный лиганд [3, 4] или находится в состоянии “полукоординации” – промежуточном между ковалентно связанным и ионным [1, 5]. Ранее нами установлено [6], что определяющее значение для состояния тетрафтороборат-иона в координационных соединениях имеет электронодонорная способность азотсодержащего органического лиганда, как правило, относящихся к классу аминов (**Am**). Действие данного фактора заключается в определении числа молекул Am, принимающих участие в координации, что в свою очередь сказывается и на характере связывания тетрафтороборат-иона.

Для подтверждения выявленной закономерности синтезированы и проведены физико-химические исследования по определению состава и строения тетрафтороборатных комплексов Zn(II) с изомерными фенилендиаминами, относящихся к органическим основаниям средней силы: *o*-фенилендиамин (*o*-ФДА, pK_a 4.57), *m*-фенилендиамин (*m*-ФДА, pK_a 5.11), *n*-фенилендиамин (*n*-ФДА, pK_a 6.31). Выбор данных органических оснований позволил получить дополнительные экспериментальные подтверждения ранее установленным закономерностям, а также влияние положения аминогруппы на состав полученных комплексов.

Синтез, элементный, титриметрический и ИК-спектроскопический анализы, а также измерение электропроводности растворов соединений осуществляли согласно методикам, приведенным в работах [6, 7]. Содержание металла и бора определяли атомно-абсорбционным и титриметрическими методами [8, 9]. Индивидуальность соединений подтверждена данными рентгенофазового анализа [6].

В соответствии с результатами элементного и атомно-абсорбционного анализа независимо от способа синтеза для *м*- и *п*-изомеров реализуются соединения $Zn(ФДА)_4(BF_4)_2$. В случае *о*-ФДА при синтезе без растворителя при соотношении компонентов 1:6 получен комплекс $Zn(о-ФДА)_2(BF_4)_2$. Уменьшение же соотношения *З*н:о-ФДА до 1:4 и использование в качестве растворителя этанола привело к включению во внутреннюю координационную сферу двух молекул воды $[Zn(о-ФДА)_2(H_2O)_2](BF_4)_2$.

Результаты измерений молярной электропроводности растворов синтезированных соединений в диметилформамиде свидетельствуют, что комплексы в случае *м*- и *п*-ФДА являются трехионными электролитами общего состава $[Zn(ФДА)_4] \cdot (BF_4)_2$, а в случае *о*-ФДА – $[Zn(о-ФДА)_2](BF_4)_2$ и $[Zn(о-ФДА)_2(H_2O)_2](BF_4)_2$.

В табл.1 приведены результаты анализов на содержание В и *З*н в комплексах, а также значения удельной электропроводности их растворов в диметилформамиде.

Таблица 1

Состав и некоторые физико-химические свойства комплексных тетрафторборатов *З*н(II) с ФДА

Соединение	Атомно-абсорбционный анализ, % (вычислено/найденно)		Титриметрический анализ, % (найденно)	$\mu, \text{Ом}^{-1} \times \text{см}^2 \times \text{моль}^{-1}$ (ДМФА)
	<i>З</i> н	В	<i>З</i> н	
$[Zn(о-ФДА)_2](BF_4)_2$	14.37/14.43	4.75/4.83	14.29	155
$[Zn(о-ФДА)_2(H_2O)_2](BF_4)_2$	13.31/13.32	4.40/4.54	13.39	148
$[Zn(м-ФДА)_4](BF_4)_2$	9.74/9.50	3.22/3.38	9.67	150
$[Zn(п-ФДА)_4](BF_4)_2$	9.74/9.61	3.22/3.32	9.63	154

Результаты ИК спектроскопического исследования представлены в табл. 2, где приведены отнесения основных полос поглощения колебаний органических лигандов и тетрафторборат-иона в спектрах синтезированных комплексов.

Таблица 2

Основные характеристические частоты в ИК спектрах комплексных тетрафторборатов *З*н(II)

Соединение	$\nu(NH)$	$\nu(\text{кольца})$	$\nu_3(BF_4^-)$	$\nu_4(BF_4^-)$	$\nu(Zn-N)$
$[Zn(о-ФДА)_2](BF_4)_2$	3010 ср.	1585ср. 1605 ср.	1020 о.с.ш.	515 ср. 525 ср.	270 сл.
$[Zn(о-ФДА)_2(H_2O)_2](BF_4)_2$	3005 ср.	1583ср. 1605 ср. 1615 сл.	1010 о.с.ш.	520 ср.	235 ср.
$[Zn(м-ФДА)_4](BF_4)_2$	3270 ср.	1589ср. 1600 ср. 1615 ср.	1040 о.с.ш.	520 ср.	265 ср.
$[Zn(п-ФДА)_4](BF_4)_2$	3185 ср.		1080 о.с.ш.	518 ср.	285 ср.

В спектрах исходных аминов наблюдаются полосы поглощения с максимумами в области $1450\text{--}1630\text{ см}^{-1}$, обусловленные колебаниями $\text{C}=\text{C}$ бензольного кольца; полосы при $1043\text{--}1170\text{ см}^{-1}$ отвечают валентным колебаниям связи C-N ; серия полос в интервале $3000\text{--}3065\text{ см}^{-1}$ связана с валентными колебаниями C-H связей, а полосы при $670\text{--}760\text{ см}^{-1}$, $962\text{--}1015\text{ см}^{-1}$ – с их внеплоскостными деформационными колебаниями. Валентным колебаниям некоординированной аминогруппы отвечают полосы поглощения около $3290\text{--}3300\text{ см}^{-1}$ (симметричные валентные колебания $-\nu_c$) и $3390\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ (асимметричное валентное колебание $-\nu_{ac}$); $1590\text{--}1610\text{ см}^{-1}$ – плоскостные деформационные колебания ($\beta(\text{NH}_2)$) и $845\text{--}850\text{ см}^{-1}$ – внеплоскостные деформационные колебания ($\gamma(\text{NH}_2)$) свободных аминогрупп.

В ИК спектрах комплексных тетрафтороборатов наибольшие изменения фиксируются в области проявления валентных колебаний NH_2 групп органических лигандов. Величины смещения в низкочастотную область полос, отнесенных к ν_{ac} колебаниям составляет $\Delta\nu_{ac} = 52\text{--}97\text{ см}^{-1}$ и $\Delta\nu_c = 45\text{--}90\text{ см}^{-1}$ наряду с низкочастотным смещением в области $1580\text{--}1620\text{ см}^{-1}$, позволяет говорить о бидентатном характере *o*-ФДА в комплексах $[\text{Zn}(\text{o-ФДА})_2](\text{BF}_4)_2$ и $[\text{Zn}(\text{o-ФДА})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$. В случае комплексов с *p*- и *m*-изомерами расщепление и низкочастотное смещение полос поглощения аминогрупп свидетельствует о координации цинка по атому азота одной из NH_2 -групп.

Понижение частот валентных колебаний связи C-N свидетельствуют об ослаблении данной связи, что также является результатом комплексообразования.

В ИК спектрах комплексов $[\text{Zn}(\text{o-ФДА})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$ появляются полосы поглощения, характерные для координированных молекул воды: $3400\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ – область валентных колебаний OH -группы, $1630\text{--}1660\text{ см}^{-1}$ – область деформационных колебаний H_2O , $600\text{--}900\text{ см}^{-1}$ – веерные и маятниковые колебания координированной воды. К тому же в области $300\text{--}450\text{ см}^{-1}$ четко фиксируются полосы, соответствующие валентному колебанию донорно-акцепторной связи $\nu(\text{Zn-O}_{\text{H}_2\text{O}})$.

В ИК спектрах всех комплексных тетрафтороборатов появляются новые полосы, обусловленные колебаниями тетрафтороборат-иона. В спектре соединения $[\text{Zn}(\text{o-ФДА})_2](\text{BF}_4)$ некоторые изменения колебательных характеристик BF_4^- – расщепление полосы деформационного колебания $\nu_4(\text{BF}_4^-)$, позволили предположить о включении аниона в систему водородных связей. В целом же для всех соединений характер положения основных полос поглощения тетрафтороборат-иона свидетельствует о том, что BF_4^- выступает в качестве противоиона. Это подтверждается отсутствием в ИК спектрах полос поглощения $\nu_1(\text{BF}_4^-)$ и $\nu_2(\text{BF}_4^-)$, а также нерасщепленной структурой полос поглощения $\nu_3(\text{BF}_4^-)$ и $\nu_4(\text{BF}_4^-)$, что свидетельствует о сохранении типа симметрии данного аниона T_d , присущего тетраэдрической конфигурации данного аниона, а, следовательно, и о его внешнесферной координации.

Образование координационных связей $\text{Zn} \leftarrow \text{N}$ во всех полученных комплексах подтверждается наличием в длинноволновой области спектров полос поглощения $\nu(\text{Zn-N})$ ($235\text{--}270\text{ см}^{-1}$).

Установленный состав координационной сферы комплексов позволяет сделать вывод о тетраэдрической структуре соединений с *m*-, *p*-ФДА и $[\text{Zn}(\text{o-ФДА})_2](\text{BF}_4)_2$ и октаэдрической – в случае комплекса $[\text{Zn}(\text{o-ФДА})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$, так как

именно такое строение координационного узла характерно для данного металла-комплексобразователя с координационными числами 4 и 6. Как и следовало ожидать, пространственное расположение аминогрупп в лиганде (L) определяет его дентатность и состав внутренней сферы комплекса.

Таким образом, как и было показано ранее [6], в случае комплексных тетрафтороборатов Zn (II) с азотсодержащими лигандами относящимися к органическим основаниям средней силы ($pK_a = 4.57 - 6.31$), реализуются соединения с координационным числом Zn равным четырем общей формулы $[ZnL_4](BF_4)_2$ в случае монодентатных и $[ZnL_2](BF_4)_2$ в случае бидентатных органических лигандов. При синтезе с добавлением органического растворителя возможно образование разнولیгандных комплексов с участием в координации молекул воды, что может повышать координационное число комплексобразователя до шести. При этом во всех случаях тетрафтороборат-ион не входит во внутреннюю координационную сферу.

Литература

1. Brown D.S., Lee J.D., Melsom B.G.A. The Structure of $Cu(en)_2(BF_4)_4$ and an infrared spectral criterion for "semi-co-ordinated" polyanious // J. Chem. Soc. Chem. Comm. – 1967. – № 8 – P. 369-371. <http://dx.doi.org/10.1039/c19670000369>
2. Reedijk J. Pyrazoles and imidazoles as ligands, Part I. Some simple metal (II) perchlorates and tetrafluoroborates solvated by neutral pyrazole and imidazole // Recueil. – 1969. – 88, № 12. – P. 1451-1469. <http://dx.doi.org/10.1002/recl.19690881210>
3. Tomlinson A.A.G. Crystal and molecular structure of aquobis (ethylenediamine)(tetrafluoroborate) nickel (II) tetrafluoroborate // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1972. – № 15. – P. 1671-1674. <http://dx.doi.org/10.1039/dt9720001671>
4. Foley J., Kennefick D., Phelan D., Tyagi S., Hathaway B. The crystal structure and electronic properties of catena-bis-(2,2'-bipyridyl)-μ-tetrafluoroborato-copper (II) tetrafluoroborate and catena-bis(2,2'-bipyridyl)-μ-perchlorato-copper (II) perchlorate // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1983. – № 21. – P. 2333-2338. <http://dx.doi.org/10.1039/dt9830002333>
5. Verrosi I.M., Zanolli F.A. Coordination behaviour of 2-aminobenzophenone toward the copper (II) ion in the presence of low-coordinating coligands // Inorg. chim. acta. – 1985. – T. 105, № 1. -P. 13-17. [http://dx.doi.org/10.1016/s0020-1693\(00\)85240-8](http://dx.doi.org/10.1016/s0020-1693(00)85240-8)
6. Чеботарев А.Н., Шестакова М.В., Щербакова Т.М. К проблеме состояния тетрафтороборат-иона в комплексных соединениях с азотсодержащими органическими основаниями // Коорд. химия. – 2002. – Т. 28, № 2. – С. 140-143. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1014288219106>
7. Чеботарев А.Н., Шестакова М.В., Щербакова Т.М. Комплексные тетрафторбораты меди (II) и цинка (II) азотсодержащих органических оснований // Журн. неорг. химии. – 1993. – Т. 38, № 2. – С. 272 -275.
8. Захарія О.М., Чеботарьов О.М., Шестакова М.В., Щербакова Т.М. Атомно-абсорбційне визначення складу комплексних тетрафторборатів металів з азотовмісними органічними основами // Вісник Одеського національного університету. – 2000. – Т. 5, № 2. – С. 15-20.
9. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. – М.: Химия, 1970. – 360 с.

Стаття надійшла до редакції 12.08.15

М. В. Шестакова¹, О. М. Чеботарьов²

¹ Одеський національний морський університет, вул. Мечникова, 34, Одеса, 65000

² Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, alexch@ukr.net

СКЛАД ТА БУДОВА КОМПЛЕКСНИХ ТЕТРАФТОРОБОРАТІВ Zn(II) З ІЗОМЕРНИМИ ФЕНІЛЕНДІАМІНАМИ

Препаративним шляхом синтезовано комплексні тетрафтороборати Zn(II) з ізомерними фенілендіамінами. За допомогою ряду фізико-хімічних методів дослідження визначено склад і будову синтезованих сполук. Встановлено зовнішньосферний характер координації тетрафтороборат-іона. Відмічено, що положення аміногрупи у бензольному кільці фенілендіамінів та метод синтезу визначають склад та будову комплексних тетрафтороборатів амінів.

Ключові слова: тетрафтороборат, фенілендіамін, комплекс.

M. V. Shestakova¹, A. N. Chebotaryov²

¹ Odessa National Maritime University, Mechnikova str., 34, Odessa, 65000, Ukraine

² Odessa I.I. Mechnikov National University, Dvoryankaya str., 2, Odessa, 65082, Ukraine, alexch@ukr.net

STOICHIOMETRY AND STRUCTURE OF TETRAFLUOROBORATE COMPLEXES OF Zn(II) WITH ISOMERIC PHENYLENDIAMINES

The tetrafluoroborate complexes of Zn (II) with *o*-, *m*- and *p*-phenylenediamines (FDA) have been synthesized. The investigation of the stoichiometry and the structure of synthesized compounds have been carried out by different physicochemical methods.

In accordance with the results of element analysis and atomic absorption spectroscopy the compounds of general formula $Zn(FDA)_4(BF_4)_2$ have been obtained for *m*- and *p*-isomers independently of synthesis method. In the case of *o*-FDA at a synthesis without a solvent and components ratio 1:6 the complex $Zn(o-FDA)_2(BF_4)_2$ has been synthesized. The lowering of ratio Zn:*o*-FDA to 1:4 and the ethanol use as a solvent resulted in two water molecules inclusion into inner coordination sphere $[Zn(o-FDA)_2(H_2O)_2](BF_4)_2$.

The molar conductivity measurement of dimethylformamide solutions of synthesized compounds shown that complexes are the three-ionic electrolytes of general formula $[Zn(FDA)_4](BF_4)_2$ for *m*- and *p*-FDA and $[Zn(o-FDA)_2](BF_4)_2$ and $[Zn(o-FDA)_2(H_2O)_2](BF_4)_2$ for *o*-FDA.

The centers of the organic ligand coordination and the outer sphere character of the BF_4^- bonding have been found by IR spectroscopy. It was determined the nature of the organic ligand and synthesis method determine the stoichiometry and structure of complexes.

Keywords: tetrafluoroborate, phenylenediamine, complex

References

1. Brown D.S., Lee J.D., Melsom B.G.A. *The Structure of $Cu(en)_2(BF_4)_4$ and an infrared spectral criterion for "semi-co-ordinated" polyanions*. J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1967, no 8, pp. 369-371. <http://dx.doi.org/10.1039/c19670000369>

2. Reedijk J. *Pyrazoles and imidazoles as ligands. Part I. Some simple metal (II) perchlorates and tetrafluoroborates solvated by neutral pyrazole and imidazole*. Recueil. 1969, vol. 88, no 12, pp. 1451-1469. <http://dx.doi.org/10.1002/recl.19690881210>
3. Tomlinson A.A.G. *Crystal and molecular structure of aquobis (ethylenediamine)(tetrafluoroborate) nickel (II) tetrafluoroborate*. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1972, no15, pp. 1671-1674. <http://dx.doi.org/10.1039/dt9720001671>
4. Foley J., Kennefick D., Phelan D., Tyagi S., Hathaway B. *The crystal structure and electronic properties of catena-bis-(2,2'- bipyridyl)-μ-tetrafluoroborato-copper (II) tetrafluoroborate and catena-bis(2,2'- bipyridyl)-μ-perchlorato-copper (II) perchlorate*. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1983, no 21, pp. 2333-2338. <http://dx.doi.org/10.1039/dt9830002333>
5. Verrosi I.M., Zanolì F.A. *Coordination behaviour of 2-aminobenzophenone toward the copper (II) ion in the presence of low-coordinating coligands*. Inorg. chim. Acta, 1985, vol. 105, no 1, pp. 13-17. [http://dx.doi.org/10.1016/s0020-1693\(00\)85240-8](http://dx.doi.org/10.1016/s0020-1693(00)85240-8)
6. Chebotaryov A.N., Shestakova M.V., Scherbakova T.M. *To the tetrafluoroborate-ion state problem in complexes with nitrogen organic bases*. Russ. Coord. Chem., 2002, vol. 28, no 2, pp. 140-143. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1014288219106>
7. Chebotaryov A.N., Shestakova M.V., Scherbakova T.M. *Complex tetrafluoroborates of copper (II) and zinc (II) with nitrogen organic bases*. Russ. J. Inorg. Chem., 1993, vol. 38, no 2, pp. 272-275.
8. Zachariya A.N., Chebotaryov A.N., Shestakova M.V., Scherbakova T.M. *Atomic absorption spectroscopy determination of the stiochiometry of metal complex tetrafluoroborates with nitrogen organic bases*. Visnyk Odes'kogo nacional'nogo universytetu, 2000, vol. 5, no 2, pp. 15-20.
9. Shvarzenbah G., Flashka G. *Complexonometricheskoe titrovaniye [Complexometric titration]*. Moscow, Chemistry, 1970, 360 p.