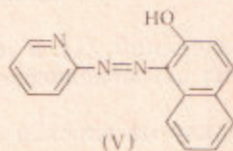
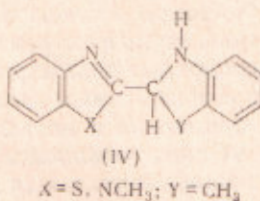
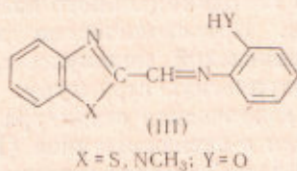
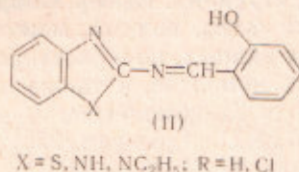
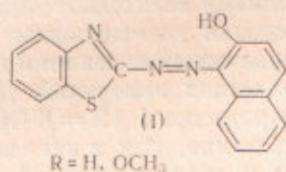


А. Д. ГАРНОВСКИЙ, О. А. ОСИПОВ, В. А. КОГАН, М. В. ГОРЕЛИК,
Л. И. КУЗНЕЦОВА, С. Г. КОЧИН, Т. Х. ГЛАДЫШЕВА, Г. К. МИТИНА

**МЕТАЛЛ-ХЕЛАТЫ 2-О-ОКСИАЗО- И АЗОМЕТИНОВЫХ
ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗАЗОЛЬНОГО РЯДА**

(Представлено академиком В. И. Спицыным 30 VII 1970)

о-Оксиазо- и азометиновым соединениям гетероциклического ряда отводится значительное место среди аналитических реагентов, металлохромных индикаторов, экстрагентов, люминофоров и термохромных веществ (1-3). Вместе с тем в литературе практически отсутствуют сведения о строении внутрикомплексных соединений (в.к.с.), полученных на их основе. В этой связи нами осуществлен синтез ранее неописанных в.к.с. двухвалентных металлов (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} и Cd^{2+}) с 2-(о-оксибензилазо)-бензиазолами (I), салицилаль-2-аминобензиазолами (II), о-окси-(меркапто)-анилами 2-формилбензиазолов (III, IV соответственно) и изучено их строение методами и.-к. спектроскопии, магнетохимии и дипольных моментов.



Синтез в.к.с. осуществлен нагреванием ацетатов металлов и соединений I—IV в отношении 1:2 в диоксане (I) или метаноле (II, III), а для IV из-за легкой окисляемости бензтиазолинов — в метаноле, насыщенном CO₂.

Данные элементарного анализа показывают, что комплексы имеют различный состав, зависящий от типа лиганда, атома-комплексообразователя и условий проведения синтеза. Для лигандов I—IV наиболее характерны в.к.с. состава M(Lig)₂. Однако в случае II (X — NH, NC₂H₅) и меди, как и III, IV с Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} и Cd^{2+} в указанных условиях образуются преимущественно комплексы с сохранением ацетат-аниона — M(Lig)COOCH₃. Аналогичные комплексы можно получить и для II (X—S) с Cu^{2+} в метаноле из трех компонентов: ацетата меди, 2-аминобензтиазола и салицилового аль-

дегида. При взаимодействии соединения IV с $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ на холоду выпадает в.к.с. с составом $\text{Cu}(\text{IV})_2$, а при нагревании — $\text{Cu}(\text{IV})\text{COOCH}_3$. Комплексы же цинка и кадмия состава M (III или IV)₂ могут быть синтезированы при кипячении в диоксане *o*-аминофенолятов указанных металлов и соответствующих 2-формилбензазолов.

Сравнительное изучение и.к. спектров в.к.с. и соответствующих им лигандов (I—IV) указывает на образование металл-хелатов: наблюдается замещение H-атомов гидроксильной группы (исчезают полосы, ответственные за валентные колебания OH-группы в области $3000\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ для I—II; $3400\text{--}3450\text{ см}^{-1}$ для III) и понижение частот валентных колебаний азометиновой связи* (отнесения — N=N-группы менее надежны).

При обсуждении структуры комплексов исключительно важного аналитического реагента пиридил-2-оксиазонафта-1' (ПАН) — V и родственных ему соединений, содержащих координационный узел аналитичный в.к.с. I, обычно (^{3, 4}) исходят из октаэдрической конфигурации металлочикла. Последняя связывается с внутримолекулярной координацией N-атома пиридинового кольца с металлом — комплексообразователем. Принципиально важен вопрос об участии N-атома азольного кольца в координационном взаимодействии и для в.к.с. анилов I—IV.

Как следует из наших данных, никелевые и кобальтовые металлхелаты *o*-оксиазо- и азометиновых производных I—II, в отличие от подобных ароматических комплексов (^{1, 5, 6}), в кристаллической фазе являются исключительно высокоспиновыми: $\mu_{\text{эф}}$ (в.к.с. Ni^{2+}) составляет 3,1—3,5 мв, а Co 4,5—4,8 мв. Этот результат может быть связан с тем, что для в.к.с. I—II реализуется октаэдрическая (при возникновении координативной связи металла с азотом гетерокольца) или тетраэдрическая (при ее отсутствии) конфигурация. Выбор между указанными возможностями для кристаллической фазы, видимо, может быть сделан на основании рентгеноструктурных данных, но в растворе — из сопоставления величин дипольных и магнитных моментов, а также криоскопических измерений. Дипольные моменты Ni и Zn-комплексов *o*-оксиазосоединения I ($R = 6\text{-OCH}_3$), равные 3,15 и 3,58 D (диоксан, 25°) соответственно, как и значение $\mu_{\text{эф}} = 3,15\text{ мв}$ для Ni (I, $R = \text{OCH}_3$), говорят о тетраэдрической структуре рассматриваемых в.к.с. в растворе (⁷) без координационного взаимодействия металла с N-атомом азольного цикла. Криоскопические измерения указывают на мономерный характер комплексной молекулы и, следовательно, также исключают полимерно-октаэдрическую структуру.

По аналогии с изложенным выше тетраэдрическая структура в растворе может быть приписана и металл-хелатам *o*-оксиазометинов (II)**, тем более, что для медного комплекса салицилаль-2-аминопиридина она обоснована рядом экспериментальных данных (⁸).

Следовательно, металл-хелатам *o*-оксиазосоединений (I) и *o*-оксиазометинов (II) в растворе может быть приписана тетраэдрическая конфигурация.

По стерическим соображениям (^{9, 10}) не реализуема плоская структура и для в.к.с. *o*-окси-(меркапто)-анилов бензазольных альдегидов (III, IV), что подтверждают высокие величины эффективно-магнитных моментов никелевых ($\mu_{\text{эф}} = 3,1\text{--}3,4\text{ мв}$) и кобальтовых ($\mu_{\text{эф}} = 4,3\text{--}4,8\text{ мв}$) в.к.с. Для этих комплексов в кристаллической фазе, видимо, следует ожидать полимерно-октаэдрическую (расстояние M—N₂ слишком велико для реализации координативной связи (¹⁰)) или тетраэдрическую структуру, а в растворе — тетраэдрическую конфигурацию (⁹). В заключение отметим, что медные комплексы *o*-оксиазометинов II ($R = \text{H}$, $X = \text{S}$, NH , NC_2H_5) с составом MLigCOOCH_3 обладают аномальными величинами $\mu_{\text{эф}} = 1,66, 1,47$ и

* Выводы для IV сделаны на основании и.к. спектров их S-метилпроизводных: X = S, $\nu_{\text{C=N}} 1620\text{ см}^{-1}$, X = NCH₃, $\nu_{\text{C=N}} 1630\text{ см}^{-1}$.

** Эти комплексы труднорастворимы.

1,62 μ v соответственно. В согласии с этими величинами и результатами ранее проведенных исследований (¹¹, ¹²) можно предположить, что для рассматриваемых медных комплексов характерно металл-металлическое обменное взаимодействие, осуществляемое через Cu—Cu-связь или ацетатный мостик.

Ростовский-на-Дону государственный
университет

Поступило
23 VII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. N. Holm, G. W. Everett, A. Chakravorty, *Progr. in Inorg. Chem.*, **7**, N. Y.—London, 1966. ² Азометины, Изд. РГУ, Ростов-на-Дону, 1967. ³ Г. Цоллингер, *Химия азокрасителей*, Л., 1960. ⁴ R. Anderson, G. Nickless, *Anal. chim. acta*, **39**, 413 (1967); *Analyst*, **92**, 207 (1967). ⁵ В. А. Коган, О. А. Осипов, Л. Э. Лемперт, *ЖНХ*, **10**, 3081 (1967). ⁶ В. А. Коган, О. А. Осипов, С. Н. Щербак, *ЖОХ*, **41**, 165 (1971). ⁷ О. А. Осипов, А. Д. Гарновский, В. И. Минкин, *ЖСХ*, **8**, 913 (1967). ⁸ Д. Ш. Верховодова, Кандидатская диссертация, Ростов-на-Дону, 1967. ⁹ А. Д. Гарновский, О. А. Осипови др., *ДАН*, **178**, 598 (1968). ¹⁰ А. Д. Гарновский, В. А. Коган и др., *ЖОХ*, **41**, № 5 (1971). ¹¹ M. Kato, H. B. Jonassen, J. G. Farring, *Chem. Rev.*, **64**, 99 (1964). ¹² А. С. Кудрявцев, И. А. Савич, Викт. И. Спицын, *ДАН*, **165**, 864 (1965).