

Е. П. ТРАИЛИНА, А. В. ЛЕЩЕНКО, С. С. ЛЯНИНА, Г. А. ПЕТРОВА,
И. И. ДАНИЛИЧЕВА, академик В. И. СПИЦЫН

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ИНДИЯ И ЦЕРИЯ (III) С АРОМАТИЧЕСКИМИ ШИФФОВЫМИ ОСНОВАНИЯМИ

Ранее нами было показано, что галлий и индий в зависимости от условий синтеза способны образовывать с основаниями Шиффа как металл-хелатные⁽¹⁾, так и молекулярные соединения⁽²⁾.

В данном сообщении приведены результаты дальнейших исследований комплексообразующей способности бромида индия и нитрата церия (III) с некоторыми азометинами на основе ароматических альдегидов и аминов, обсуждено предполагаемое строение образующихся комплексов и определено место локализации координативной связи в лигандных молекулах. Ранее проведенные исследования комплексных соединений InCl_3 и $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ с шиффовыми основаниями⁽²⁾ показали возможность присоединения к комплексной молекуле от одной до трех молекул полярного растворителя.

Чтобы избежать влияния полярного растворителя на состав образующихся продуктов, синтез комплексных соединений бромида индия был осуществлен методом лигандного обмена⁽³⁾ при смешивании бензольных растворов комплексов InBr_3 с кислородсодержащими органическими веществами (спиртом, сложным эфиром, ацетоном) и азометинов при различных молярных соотношениях последних. Наши предварительные исследования показали, что InBr_3 , практически нерастворимый в бензоле, в присутствии эквимолекулярных количеств спирта, сложного эфира или ацетона полностью переходит в жидкую фазу. Анализ полученных таким образом растворов (0,05 M), а также криоскопические и и.-к. спектроскопические их исследования свидетельствуют об образовании молекулярных комплексов состава 1 : 1. Поэтому образование комплексных соединений InBr_3 можно выразить схемой:



где НОШ — молекула шиффова основания; Э — молекула кислородсодержащего лиганда; $n = 2, 3$.

Комплексные соединения нитрата церия (III) были получены из спиртово-бензольных растворов (1 : 2) при смешивании рассчитанных молярных соотношений исходных компонентов*.

Строение полученных комплексных соединений исследовалось путем сравнительного изучения их и.-к. спектров и соответствующим им лигандов. И.-к. спектры были сняты на UR-20 в области $700-3600 \text{ см}^{-1}$ в вазелиновом масле и в таблетках с KBr, а в области $2000-3600 \text{ см}^{-1}$ дополнительно также в гексахлорбутадиене. Индий и церий определяли весовым методом^(4, 5), азот и бромиды по методикам Дюма и Фольгарда. Цвет, температуры плавления и состав комплексов, определенный на основании данных элементарного анализа, приведены в табл. 1, из которой следует, что полученные комплексные соединения имеют состав

* Комплексные соединения $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ с азометиновыми лигандами синтезированы Г. Ф. Литовченко.

1 : 3 и только InBr_3 с β -оксинафталъ- α - и β -оксинафталъ- β -нафтиламинном образуют продукты состава 1 : 2.

Хотя данные элементарного анализа и позволяют исключить из рассмотрения комплексные соединения хелатного типа, однако на их основе нельзя сделать выбора между возможными структурами молекулярных соединений, имеющих состав $\text{MeX}_3 \cdot \text{НОШ}$ и солеобразных продуктов $\text{Me}(\text{ОШ})_2 \cdot 3\text{NH}_3$, в которых реализуется связь металл — кислород с координацией выделяющихся HBr или HNO_3 по азоту $\text{C}=\text{N}$ -группы.

Информация о возможном строении рассматриваемых комплексных соединений индия и церия может быть получена на основе изменения характеристических полос поглощения связей $\text{C}=\text{N}$, $\text{Ph}-\text{O}$ и $\text{O}-\text{H}$ при комплексообразовании. В и.-к. спектрах полученных комплексных соединений (см. табл. 1) частота валентных колебаний $\text{C}=\text{N}$ -связи сдвинута в высокочастотную область примерно на $10-30 \text{ см}^{-1}$ независимо от того, содержит лиганд гидроксильную группу или нет, что, несомненно, является указанием на протекание комплексообразования по азотистому азоту и на возможность образования молекулярных соединений. Однако в этом случае необходимо иметь в виду, что аналогичное смещение частоты валентных колебаний связи $\text{C}=\text{N}$ наблюдается и в солеобразных соединениях азотистов с галогеноводородами (⁶). Следовательно, отмеченное повышение частоты азотистой связи является еще недостаточным критерием для выбора указанных структур. Более определенно решить вопрос о характере и месте локализации связи в лигандных молекулах позволяет изучение поглощения в области валентных колебаний OH -группы.

Детальный анализ и.-к. спектров в области $2800-3600 \text{ см}^{-1}$ лигандов и их комплексных соединений с индием и церием показывает, что поглощение имеет идентичный характер и, следовательно, при комплексообразовании не происходит заметного смещения валентных колебаний OH -группы, хелатированной прочной внутримолекулярной водородной связью. Косвенным подтверждением того факта, что в процессе комплексообразования характер внутримолекулярной водородной связи мало изменяется, является также и незначительное изменение частоты валентных колебаний связи $\text{Ph}-\text{O}$ в лигандах и их комплексных соединениях (см. табл. 1). При этом следует отметить, что в и.-к. спектрах комплексных соединений отсутствует поглощение иммониевой группировки $\text{C}=\overset{+}{\text{N}}\text{H}$, проявляющейся в области $2000-2600 \text{ см}^{-1}$ для солеобразных продуктов (^{7, 8}).

Таким образом, как данные элементарного анализа, так и интерпретация и.-к. спектров поглощения позволяют сделать заключение, что InBr_3 и $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ с шиффовыми основаниями образуют молекулярные комплексы с донорно-акцепторной связью металл — азот.

Заслуживает внимания вопрос о влиянии растворителя на процесс комплексообразования бромида индия с бензальанилином. Так, при осуществлении синтеза в бензольном растворе первоначально образуется объемистый светло-желтый осадок, быстро превращающийся в смолообразный продукт неопределенного состава. И.-к. спектроскопическое исследование этого продукта показало отсутствие поглощения характерного для азотистой группы, что указывает на расщепление лигандной молекулы при комплексообразовании. Из растворов же в четыреххлористом углероде комплексное соединение InBr_3 с бензальанилином легко идентифицируется и имеет состав 1 : 3.

Полученные комплексы труднорастворимы в обычных неполярных органических растворителях и несколько лучше растворимы в некоторых полярных растворителях, таких как спирты, ацетон, хлороформ. Так, например, растворимость комплексов бромида индия с салицилаланили-

Комплексы индия и церия с азометинами

Соединение (лиганд)	Цвет	Т. пл., °С	Найдено, %			Формула	Вычислено, %			ν C—N, см ⁻¹	ν Ph—O, см ⁻¹
			Ме	N	Br		Ме	N	Br		
Бензальанилин (I)						C ₁₃ H ₁₁ N				1630	—
InBr ₃ ·(II) ₃	Светло-желтый	200	12,53	4,75	26,30	C ₃₉ H ₃₃ Br ₃ InN ₃	12,78	4,68	26,69	1660	—
Салицилальанилин (II)		разл.	12,82	4,52	26,47						
InBr ₃ ·(II) ₃ *	Желтый	51	12,00	4,80	25,43	C ₁₃ H ₁₁ NO	12,10	4,44	25,30	1630	1275
β-Оксинафталианилин (III) *		240	12,50	4,50	25,20						
InBr ₃ ·(III) ₃ *	Желтый	230	15,41	9,00		C ₃₅ H ₃₃ CeN ₆ O ₁₂	15,27	9,16	—	1628	1285
β-Оксинафталианилин (III) *		96	15,40	9,20							
InBr ₃ ·(III) ₃ *	Желтый	228	10,25	3,43	21,72	C ₅₁ H ₃₉ Br ₃ InN ₃ O ₃	10,40	3,84	21,90	1630	1275
Se(NO ₃) ₃ ·(III) ₃		240	10,52	3,68	21,85						
β-Оксинафтали-α-нафтиламин (IV)	Желтый	180	12,90	7,98	—	C ₅₁ H ₃₉ CeN ₆ O ₁₂	13,03	7,87	—	1635	1270
InBr ₃ ·(IV) ₂		172	12,17	3,15	25,46						
Se(NO ₃) ₃ ·(IV) ₃	Оранжевый	190	11,42	6,98	—	C ₄₂ H ₃₀ Br ₃ InN ₂ O ₃	12,05	2,95	25,40	1653	1290
β-Оксинафтали-β-нафтиламин (V)		140	11,39	6,87	—						
InBr ₃ ·(V) ₂	Красный	230	12,19	3,12	25,26	C ₆₃ H ₄₅ CeN ₆ O ₁₂	14,50	6,90	—	1650	1283
Se(NO ₃) ₃ ·(V) ₃		235	12,40	3,00	25,34						
Салилаль-о-аминофенол (VI)	Красный	186	11,50	7,00	—	C ₂₁ H ₁₅ NO	12,05	2,95	25,40	1645	1290
InBr ₃ ·(VI) ₃		219	11,23	7,02	—						
Se(NO ₃) ₃ ·(VI) ₃	Желто-оранжевый	260	14,70	4,36	24,00	C ₁₃ H ₁₁ NO ₂	14,50	6,90	—	1642	1285
		разл.	14,42	4,36	24,00						
	Желто-оранжевый	260	11,70	4,36	24,00	C ₃₉ H ₃₃ Br ₃ InN ₃ O ₆	11,55	4,23	24,11	1653	1280
		разл.	14,42	4,47	23,92						
	Желто-оранжевый	260	14,70	8,79	—	C ₃₉ H ₃₃ CeN ₆ O ₁₅	14,51	8,70	—	1645	1275
		разл.	14,42	8,86	—						

* И.к. спектры сняты в таблетках с KBr, остальные в вазелиновом масле.

ном, салицилаль-*o*-аминофенолом и β -оксинафтадь- β -нафтиламиноном в метиловом спирте соответственно равна 16,0, 10,3 и 3,2 г/л.

Водой полученные комплексы разлагаются с выделением в твердую фазу шиффовых оснований. Последние были идентифицированы и их индивидуальность подтверждена температурами плавления и и.-к. спектрами.

По отношению к действию воды комплексные соединения индия являются относительно более устойчивые, чем церия, что согласуется с поляризующим действием их ионов и способностью церия давать более прочную координативную связь с кислородом, нежели с азотом (⁹). Гидролитическое разложение исследуемых комплексных соединений, на наш взгляд, является дополнительным критерием их молекулярной природы.

В заключение отметим, что как настоящие, так и данные (²) о физико-химических свойствах полученных комплексов приводят к выводу об уменьшении прочности связи металл — азот в ряду галлий — индий — церий.

Ворошиловградский машиностроительный институт
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
25 VI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. С. Ляпина, Е. П. Траилина, И. А. Савич, Вестн. Московск. унив., сер. хим., № 5, 96 (1968). ² С. С. Ляпина, В. В. Мищенко и др., ДАН, 190, 593 (1970). ³ А. В. Лещенко, В. Т. Паюшкин и др., ЖНХ, 11, 2156 (1966). ⁴ А. И. Бусев, Аналитическая химия индия, М., 1958. ⁵ В. В. Серебрянников, Химия редкоземельных элементов, 2, 1964, стр. 504. ⁶ В. А. Коган, О. А. Осипов и др., ЖНХ, 10, 83 (1965). ⁷ Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, ИЛ, 1963. ⁸ К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, М., 1965, стр. 207. ⁹ К. Б. Яцимирский, Н. А. Костромин и др., Химия комплексных соединений редкоземельных элементов, Киев, 1966.