

УДК 535.343+541.49

ХИМИЯ

А. Т. ПИЛИПЕНКО, Л. И. САВРАНСКИЙ
**СТРОЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ
С ОКСИАЗОСОЕДИНЕНИЯМИ**

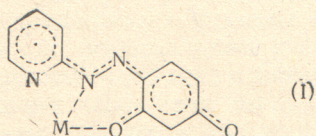
(Представлено академиком И. П. Алимариным 29 V. 1970)

Хотя оксиазосоединения получили очень широкое распространение как органические аналитические реактивы, особенности строения их координационных соединений с металлами изучены недостаточно. Структурные формулы некоторых таких соединений приведены, например, в работах (^{1, 2}), а квантовохимическое рассмотрение строения в (⁴) и других работах этих авторов.

Квантовохимическое рассмотрение электронных спектров различных форм оксиазосоединений (⁵) показало возможность использования этих данных для объяснения спектров и строения координационных соединений. В спектрах координационных соединений рассматриваются лишь полосы, обусловленные внутрелигандными π — π^* -переходами. При этом влияние координации атома металла к тому или иному атому реактива на смещение полос лиганда учитывалось так же, как и протонизация или депротонизация соответствующего атома (⁶). Учитывалась также «ступенчатость» присоединения или отрыва протона (^{5, 7}). Методом молекулярных орбиталей МОЛКАО в полуэмпирическом приближении самосогласованного поля мы провели расчет электронных спектров внутрелигандных π — π^* -переходов, моделируя влияние металла на спектры указанным выше способом. Расчет производился на ЭВМ М-220. Использовались программы MN, PPP-2, CJ-1 (⁸). Значения эмпирических параметров такие же, как и в работах (^{5, 7}).

В данном сообщении приведены результаты исследования электронных спектров координационных соединений металлов с 1-(2-пиридилазо)-резорцином (ПАР) и 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом (о-ПАН). Для каждого из этих лигандов было рассчитано около тридцати модельных комплексов, соответствующих различным способам координации металлов.

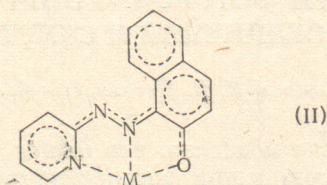
Для большинства соединений металлов с ПАР характерно наличие двух самых длинноволновых полос с λ_{max} 490—520 мμ и 410—430 мμ (⁹). Сопоставление этих данных с теоретическими спектрами различных модельных комплексов позволяет предположить, что наиболее вероятное строение таких комплексов изображается структурой (I)



В этой структуре лиганд является тридентатным. Присоединение атома металла сопровождается вытеснением двух ионов водорода и молекула лиганда имеет хинонгидразонное строение. Естественно, что структурная формула (I) не передает многих особенностей действительной структуры. Так, отмеченное выше изменение положений спектральных полос можно объяснить ступенчатостью отрыва протона (^{5, 10}). Это, в свою очередь, соответствует изменению прочности связи металла с одним из координированных атомов лиганда. По спектральным свойствам резко отличается от

других соединений с ПАР комплекс палладия. Расчеты показали, однако, что строение соединения палладия с ПАР можно изобразить также структурой (I). Различие заключается лишь в характере связей палладия с лигандом. Особенность строения комплекса палладия проявляется в резком повышении прочности связи палладия с атомом азота пиридинового кольца и возрастанием хинонгидразонного характера строения лиганда.

Сопоставление имеющихся в литературе спектров координационных соединений металлов с ПАН (^{3, 9, 11}) с теоретически вычисленными спектрами для разных модельных комплексов позволяет предположить такую структуру комплексов:



С точки зрения спектральных свойств можно приблизительно выделить три группы комплексов металлов с ПАН: I — Cu(II), Zn — $\lambda_{\max}$ — 550, 340 мμ; II — Ti(III), Ni(II), р.з.э. — $\lambda_{\max}$ 560—570 мμ, 530, 400—420 мμ; III — Pd(II) — $\lambda_{\max}$ 680, 620 мμ. Спектральные свойства всех трех групп соединений удовлетворительно передаются структурой (II). Особенности соединений указанных групп заключаются в следующем. Во всех трех формах лиганд является тридентатным. Лиганд имеет хинонгидразонное строение. В отличие от соединений с ПАР, металл координируется с более удаленным от пиридинового кольца атомом азота азогруппы. Расчеты показывают малое отличие π -электронных энергий хинонгидразонных форм реактива в зависимости от переноса протона гидроксильной группы на первый или второй атом азота азогруппы. Это трудно согласовать с классическими структурными формулами. Особенностью второй группы соединений по сравнению с первой является усиление связи с атомом азота азогруппы. В соединении с Pd(II), кроме того, усиливается связь с пиридиновым азотом.

Из проведенных расчетов можно сделать вывод, что выбранная модель позволяет объяснить все наблюдаемые спектры рассмотренных соединений. С этой точки зрения нельзя признать обоснованным утверждение (²) о влиянии $d_{\pi} - p_{\pi}$ -связей металла с гидразогруппой на спектры соединений. Из приведенных структур комплексов следует, что стабилизация хинонгидразонной структуры реактива будет способствовать стабилизации комплексов. Учитывая закономерности в равновесии хинонгидразонная форма — азоформа (¹²), можно предположить, что стабилизации комплексов с ПАР и ПАН должно способствовать введение в пиридиновое кольцо электроноакцепторного заместителя в *n*-положение к азогруппе. Стабилизации соединений с ПАН должно способствовать введение второй гидроксильной группы в нафталиновое ядро в *n*-положение к азогруппе.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступило
21 V 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ S. Shibata, Anal. chim. acta, **25**, 348 (1961). ² Y. Yagi, Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, 1875 (1964).
- ³ А. И. Бусев, В. М. Иванов, ЖАХ, **19**, 1238 (1964).
- ⁴ С. Б. Саввин, Э. Л. Кузин, Л. А. Грибов, Тр. комисс. анал. хим., **17**, 53 (1969).
- ⁵ А. Т. Пилипенко, Л. И. Савранский, Журн. прикл. спектр., **13** (1970).
- ⁶ Н. L. Schläfer, E. König, Zs. Phys. Chem., N. F., **19**, 265 (1959).
- ⁷ Л. И. Савранский, Журн. прикл. спектр., **13** (1970).
- ⁸ Ю. А. Кругляк, Г. Г. Дядюша и др., Методы расчета электронной структуры и спектров молекул, Киев, 1969.
- ⁹ А. И. Бусев, В. Г. Типцова, ЖАХ, **15**, 573 (1960).
- ¹⁰ А. Т. Пилипенко, Л. И. Савранский и др., ДАН, **190**, 607 (1970).
- ¹¹ D. Betteridge et al., Anal. Chem., **35**, 729 (1963).
- ¹² В. В. Ершов, Г. А. Никифоров, Усп. хим., **35**, 1953 (1966).