

УДК 543.42.062:546.98:547.497.1

ХИМИЯ

К. Н. БАГДАСАРОВ, Л. А. ЛИСУТИНА, О. Е. ШЕЛЕНИН
**ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И СТРОЕНИЕ
ТИОСЕМИКАРБАЗОНОВ БЕНЗАЛЬДЕГИДА
И ИХ ВНУТРИКОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ПАЛЛАДИЕМ**

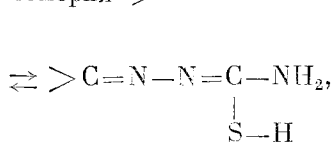
(Представлено академиком М. И. Кабачником 24 VI 1974)

Электронные спектры поглощения (э.с.п.) тиосемикарбазонов (ТСК) различных альдегидов обсуждались в литературе (¹⁻⁴). Тем не менее, изучение светопоглощения ТСК в растворах с варьирующимися рН (рН — спектрофотометрия) начато сравнительно недавно (⁵). Нами было предпринято изучение электронной спектрофотометрии ТСК ряда альдегидов и их координационных соединений с палладием, образующихся в водно-спиртовых средах (⁶).

В данной работе рассматривается зависимость от рН среды спектральных характеристик ТСК бензальдегида, содержащего гамметовский ряд заместителей $X = -N(CH_3)_2$, $-OH$, $-OCH_3$, $-H$, $-Br$, $-NO_2$ в *n*-положении фенила, а также обсуждаются э.с.п. координационных соединений ТСК *n*-диметиламинобензальдегида с палладием.

Изучение светопоглощения и кислотно-основных свойств реагентов. Тиосемикарбазоны были получены по методу (⁵). Все тиосемикарбазоны хорошо растворимы в этаноле, ацетоне, этилацетате. Чистота реагентов подтверждена данными элементного анализа.

Для тиосемикарбазонов карбонильных соединений имеет место таутомерия $>C=N-NH-C-NH_2 \rightleftharpoons$



причем обе формы существуют в растворах и проявляются, например, в у.-ф. спектрах в виде двух интенсивных полос ($\Delta\lambda_{\text{max}}$ 50–60 нм). Симметрия обоих таутомеров относится к C_s -группе, для которой разрешены переходы $A' \rightarrow A'$, совершаемые в плоскости сопряженной части молекулы. Спектрофотометрически показано, что тион-тиольное равновесие зависит от рН среды (¹). Исследование семейства кривых для каждого из реагентов в средах с различной рН позволяет сделать вывод в соответствии с теорией, что длинноволновое поглощение отвечает $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходам в тиольных формах ТСК, имеющих максимальную систему сопряжения. Дополнительным подтверждением этому служит наличие отличной по Джаффе (⁷) ($r=0,999$) корреляции σ^- -констант заместителей (X) волновыми числами (ν_{max}) длинноволновых максимумов поглощения тиосемикарбазонов в водном спирте, указывающая на повышенную способность *n*-фениленов к полярному сопряжению с электронодонорным реакционным центром типа $+C$, которым в данном случае является атом азота азометиновой группы (рис. 1).

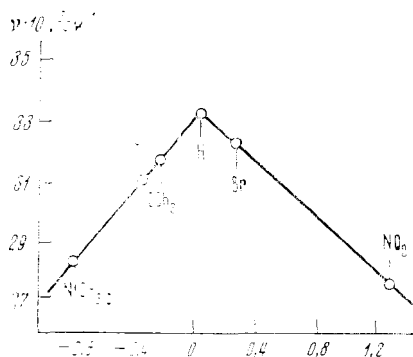
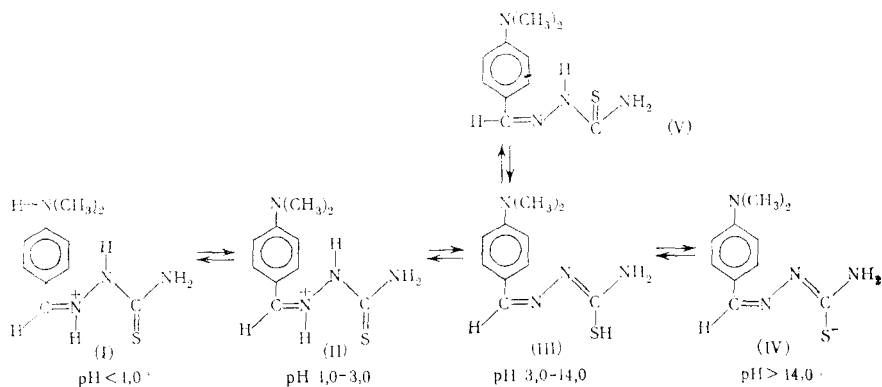


Рис. 1. Зависимость волновых чисел длинноволновых максимумов светопоглощения тиосемикарбазонов от σ^- -констант

Протонирование ТСК в средах с $\text{pH} < 1,0$ дает в спектрах гипсогипохромию длинноволновых полос $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов ($S \rightarrow S^*$ -типа).

Сравнение спектров поглощения реагентов и комплексов показало, что для всех ТСК наблюдается гипохромиа в избытке палладия со значительной батохромией только в случае $\text{X} = -\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (I). Очевидно, данный реагент обладает в исследуемом ряду оптимальными свойствами лиганда с $\sigma^- = -0,83$, обеспечивающей значительную π -поляризацию $-\text{C}=\text{N}$ -азометиновой связи, усиливающую основность n^2 -электронов атомов азота в азометине. Кроме того, участие атомов азота $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -группы улучшает $d\pi$ - $p\pi$ -характеристики молекулярных орбиталей ⁽⁸⁾ плоскоквадратного комплекса Pd^{2+} ⁽⁹⁾, имеющего электронную конфигурацию d^8 ⁽¹⁰⁾. Изомерия плоского квадрата предполагает низкую симметрию C_s для цис-изомера, повышающуюся до C_{2h} для транс-формы. Для обеих форм разрешены все комбинации основного и возбужденного состояния в плоскости молекулы. Результаты рН-спектрофотометрии (I) показаны на рис. 2. Анализ семейства кривых приводит к выводу о существовании и взаимопревращении в растворе следующих форм этого соединения:



Форма I (λ_{max} 310 нм, $\epsilon = 23\,000$) существует при $\text{pH} < 1,0$, вследствие протонирования двух атомов азота диметиламино- и азометиновой групп в сильно кислых средах вплоть до $5N$ HCl . При более высокой кислотности соединение разрушается. При pH от 1,0 до 3,0 существует форма II (λ_{max} 310 нм, $\epsilon = 30\,550$), которая соответствует протонированию только азометинового азота. Существование «классической» структуры V для реагента в растворе невыгодно вследствие разобщения двух хромофорных групп $-\text{C}=\text{N}-$ и $-\text{C}=\text{S}-$, и, по-видимому, таутомерное равновесие $\text{III} \rightleftharpoons \text{V}$ сдвинуто в сторону III. Форма III (λ_{max} 350 нм, $\epsilon = 30\,550$) существует в интервале pH 3,0–14,0. Диссоциация $\text{S}-\text{H}$ -связи не изменяет значительно спектральные характеристики формы III, давая лишь незначительную гипохромию.

Для (I) была рассчитана константа кислотной диссоциации формы II спектрофотометрическим методом, примененным ранее двумя из нас ⁽¹¹⁾. С этой целью был построен график зависимости светопоглощения от pH для λ 310 и 350 нм, $\text{pH}_{1/2}$ 3,50. Вертикаль со значением pH 3,50 проходит через середину перегиба обеих кривых, следовательно, вычисление можно вести по любой из кривых, исходя из относительных величин светопоглощения ⁽¹¹⁾:

$$\Delta \epsilon_{350 \text{ нм}} = \epsilon_{14} - \epsilon_1 = 30\,555 - 10\,27 = 29\,528;$$

$$\Delta \epsilon_{310 \text{ нм}} = \epsilon_1 - \epsilon_{14} = 30\,555 - 15\,425 = 15\,130;$$

I — ионная сила раствора поддерживалась $0,1N$ NaCl . Результаты вычисления по обеим кривым даны в табл. 1.

Полученные усредненные значения константы диссоциации (для λ 310 нм $K_a = 2,36 \cdot 10^{-4}$, для λ 350 нм $K_a = 2,30 \cdot 10^{-4}$) хорошо согласуются со

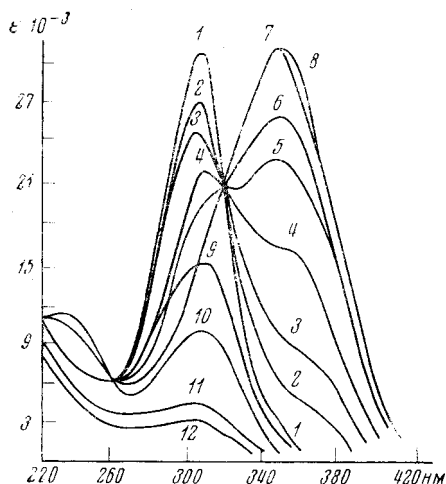


Рис. 2

Рис. 2. Кривые светопоглощения реактива в зависимости от pH среды: 1 – pH 1,0–2,0; 2 – 3,35; 3 – 3,50; 4 – 3,70; 5 – 3,85; 6 – 4,1; 7 – 4,8–13,0; 8 – 13,8; 9 – 0,7; 10 – среда 4,0 N HCl; 11 – среда 5,3 N HCl, 12 – среда 8,0 N HCl

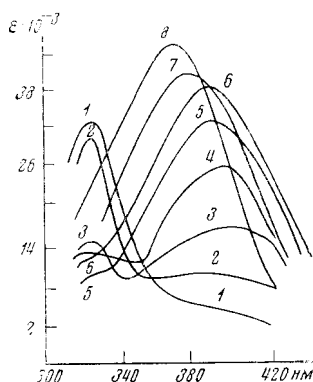


Рис. 3

Рис. 3. Светопоглощение комплекса с Pd(II) в зависимости от pH среды: 1 – pH 0,0; 2 – 0,55; 3 – 0,95; 4 – 1,4; 5 – 2,0; 6 – 3,2; 7 – 4,3; 8 – 6,0–11,7

значением, найденным по другому спектрофотометрическому методу ⁽¹²⁾. Концентрация реактива в растворе во всех случаях составляла $3,6 \cdot 10^{-5}$ мол/л.

Э.с.п. комплекса ТСК *n*-диметиламинобензальдегида с палладием. Измерены спектры поглощения растворов (I) в водно-спиртовых средах в присутствии избытка Pd^{2+} .

Нахождение оптимального pH комплексообразования проводилось методом pH-спектрофотометрии комплекса (рис. 3), в растворе Pd^{2+} ($C = 1,88 \cdot 10^{-5}$ мол/л) и реагента ($C = 3,76 \cdot 10^{-5}$ мол/л) с постоянной ионной силой. Результаты измерений позволяют сделать выводы о состоянии аналитических форм комплексов в различных средах.

Таблица 1

Величины степени и константы диссоциации реагента при различных pH

pH	λ 310 нм				λ 350 нм			
	$\alpha' = 1 - \alpha$	$\text{pK}_{\text{инд}}$	pK_a	$K_a \cdot 10^4$	α	$\text{pK}_{\text{инд}}$	pK_a	$K_a \cdot 10^4$
2,96	0,22	3,50	3,62	2,39	0,22	3,50	3,62	2,39
3,20	0,43	3,49	3,61	2,45	0,31	3,54	3,66	2,19
3,75	0,63	3,51	3,63	2,34	0,63	3,52	3,64	2,29
3,87	0,77	3,53	3,65	2,24	0,69	3,52	3,64	2,29
3,97	0,78	3,52	3,64	2,29	0,74	3,53	3,65	2,23
4,19	0,83	3,49	3,61	2,45	0,83	3,49	3,61	2,45

$$K_{a\text{cp}} = 2,36 \cdot 10^{-4}$$

$$K_{a\text{cp}} = 2,30 \cdot 10^{-4}$$

В растворах со значением pH 0,0 комплекс имеет максимальное поглощение при длине волны 320 нм. Он мало устойчив и обладает при λ 380 нм невысоким коэффициентом молярного погашения ($\epsilon = 4000$). Его строение может быть выражено формулой (А).

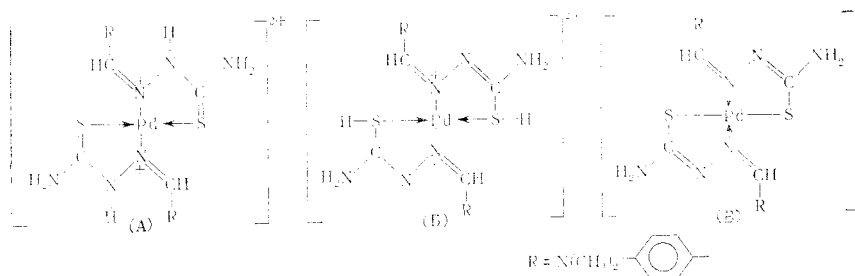
При варьировании pH найдена максимальная батохромия комплекса при pH 1,4, существующего в таутомерной форме (Б) (λ_{max} 395 нм, $\epsilon =$

Расчет условной константы нестойкости комплекса
 $C_{Pd^{2+}} = 1,88 \cdot 10^{-5}$ мол/л; pH 2,0; λ 395 нм; $I = 0,1$

$C_R \cdot 10^{-5}$, мол/л	D	$[X] \cdot 10^5$, мол/л	$[R] \cdot 10^5$, мол/л	$\bar{n}$	$K_{обр} \cdot 10^{-12}$	$K_{нест} \cdot 10^{13}$
1,31	0,255	0,620	0,070	0,66	1,05	9,5
1,88	0,370	0,893	0,094	0,95	1,03	9,7
2,26	0,458	1,100	0,060	1,16	3,83	2,6
2,82	0,570	1,380	0,056	1,44	7,1	1,5

Ср. $K_{нест} = 5,82 \cdot 10^{-13}$

$= 20\,000$, $d\lambda$ — $p\lambda$ -комплекса), которая при дальнейшем повышении pH до 3,0 постепенно переходит в комплекс строения (B), характеризующийся в спектре предельными характеристиками λ_{max} 380 нм, $\epsilon = 39\,200$. После pH 3,0 комплекс постепенно гидролизуются (рис. 3, 8).



Эти предположения о строении были подтверждены при определении состава комплекса, $Pd : R = 1 : 2$. Количество вытесненных протонов равно 2. Измерения проводились на $\lambda_{опт}$ 395 нм.

Результаты, полученные при установлении состава комплекса, были использованы для расчета условий нестойкости (табл. 2). Расчет проводили методом Бьеррума (¹⁴) по формуле $K_{обр} = \bar{n} / (2 - \bar{n}) [R^-]^2$, где $\bar{n}$ — функция образования Бьеррума, $[R^-]$ — равновесная концентрация реагента в растворе, $[R^-] = C_R - 2[X]$, C_R — общая концентрация реагента в растворе, $[X]$ — равновесная концентрация комплекса. $[X]$ находили из данных кривой насыщения.

Аналогичные результаты были получены по методу Эдмондса — Бирнбаума (¹⁴) и методу сдвига равновесия (¹³). Численное значение K нестойкости свидетельствует о большой прочности образующегося соединения.

Ростовский государственный университет

Поступило
20 V 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ L. K. Evans, J. Chem. Soc., 1941, 815.
- ² А. Е. Гуллем, Е. С. Штерн, Электронные спектры поглощения органических соединений, ИЛ, 1957.
- ³ Ч. Н. Р. Рао, Электронные спектры в химии, М., 1964.
- ⁴ О. В. Свердлов, Электронные спектры в органической химии, Л., 1973.
- ⁵ В. П. Керенцева, М. Д. Липанова, И. С. Мустафин, ЖАХ, т. 26, 1144 (1971).
- ⁶ Л. А. Лисутина, В сборн. Молодые ученые — научно-техническому прогрессу, 1973, стр. 90.
- ⁷ Ю. А. Жданов, В. П. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Ростов-на-Дону, 1966.
- ⁸ Б. Пюльман, А. Пюльман, Квантовая биохимия, М., 1965.
- ⁹ К. Бальгаузен, Введение в теорию поля лигандов, М., 1964.
- ¹⁰ Современная химия координационных соединений, ИЛ, 1963, стр. 247.
- ¹¹ Ю. А. Жданов, О. Е. Шелепин и др., ДАН, т. 153, 1073 (1963).
- ¹² А. Альберг, Е. Серженг, Константы ионизации кислот и оснований, М.—Л., 1964, стр. 62.
- ¹³ М. И. Булатов, И. П. Калинин, Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа, 1972.
- ¹⁴ Г. Л. Шлеффер, Комплексообразование в растворах, М., 1964.