

Академія наук України  
Інститут Фізичної хімії імені Л. В. Писаржевського

На правах рукопису

Ц И М Б А Л  
ЛЮДМИЛА ВОЛОДИМИРІВНА

СИНТЕЗ, БУДОВА ТА СТІЙКІСТЬ КОМПЛЕКСІВ ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ,  
Са(II), Mg(II), Cu(II) та Ni(II) З ЦИКЛОПЕНТАНТИМИ ФОСФОРІЛЕМІСНИМИ  
МАКРОЦИКЛІЧНИМИ ЛІГАНДАМИ.

02.00.01. - неорганічна хімія

А в т о р е ф е р а т  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Київ - 1993

Робота виконана в Інституті фізичної хімії імені  
Л. В. Писаржевського Академії наук України.

Науковий керівник: кандидат хімічних наук, старший науковий  
співробітник Е.І.Синявська  
Науковий консультант: академік АН України, доктор хімічних  
наук, професор К.В.Яцимирський.  
Офіційні опоненти: член-кореспондент АН України, доктор  
хімічних наук, професор І.А. Шека,  
кандидат хімічних наук С.М.Копитін.  
Провідна організація: Фізико-хімічний інститут імені  
О.В.Богатського АН України

Захист відбудеться "19" вересня 1993 р. о 14 годині  
на засіданні Спеціалізованої Вченої Ради Д 016.13.01 при  
Інституті фізичної хімії імені Л.В.Писаржевського АН України за  
адресою: 252028, Київ-28, проспект Науки, 31.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці ІФХ АН України

Автореферат розісланий "10" вересня 1993 р.

Вчений секретар  
Спеціалізованої Вченої Ради  
доктор фізико-математичних наук  
професор

*Король*  
Е. М. Король

ЛНБ України ім.В.Стефаніка



00815368 (V)

ЛНБ ім. В. Стефаніка  
АН України

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ.

Актуальність роботи: Останнім часом великого значення в координаційній хімії набули полідентатні ліганди, що зумовлено, в першу чергу, двома їх особливостями - ефективністю зв'язування ними різних катіонів, (що виражається в високій термодинамічній стабільності комплексів) та селективністю комплексоутворення (тобто здатності переважно взаємодіяти з певними катіонами). Особливо перспективними з цих точок зору видаються синтезовані в останні десятиріччя сполуки, що поєднують в собі структурні особливості макроциклів та комплексонів - т.зв. циклопедантні ліганди, що містять полідентатний макроциклічний фрагмент, до якого приєднані замісники, що мають додаткові координаційні центри. Завдяки наявності великої кількості донорних атомів та можливості прояву макроциклічного та поліхелатного ефектів циклопедантні сполуки є ефективними комплексоутворювачами і знаходять широке практичне застосування.

Ліганди, що мають в педантних замісниках фосфорильні групи, як комплексоутворювачі вивчалися лише епізодично, хоча наявність в молекулах таких сполук різних за електронними характеристиками донорних атомів дозволяє чекати їх ефективної взаємодії як в іонами перехідних, так і лужних металів. Тому детальне вивчення властивостей циклопедантних фосфорильмісних лігандів, структура яких закономірно змінюється, є актуальним для пошуку ефективних та селективних комплексоутворювачів для іонів металів різної природи.

Мета роботи. Мета роботи полягала в систематичному дослідженні циклопедантних макроциклічних сполук - фосфорильмісних похідних азамacroциклів та краун-ефірів, а саме, в синтезі комплексних сполук іонів металів різної природи, визначенні фізико-хімічних характеристик комплексів та виявленні зв'язку між будовою лігандів (природою донорних атомів, розміром макроциклу, довжиною педантного ланцюжка) і природою іону металу з одного боку, та стійкістю і структурою утворених ними комплексів з другого.

Наукова новизна. В роботі вперше синтезовано 9 комплексних сполук Ca(II), Mg(II), Cu(II), Ni(II) з фосфорильмісними лігандами. Методами електронної, ІЧ, ПМР та БІР спектроскопії, кондуктометрії, рентгеноструктурного аналізу встановлений спосіб координації лігандів в комплексах та будова координаційних поліедрів.

Синтезований кристалічний комплекс фосфорильмісного похідно-

го дібензо-18-краун-6, що містить три іони металу: іон калію, який знаходиться в порожнині макрокільця, та два іони кобальту(II), що зв'язані пendantsними фосфорильними групами.

Одержані дані про комплексоутворювальні можливості ряду фосфорильмісних пendantsних похідних азамакроциклічних сполук по відношенню до катіонів лужних ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Cs^+$ ), лужноземельних ( $Ca(II)$ ,  $Mg(II)$ ) та перехідних металів ( $Ni(II)$ ,  $Cu(II)$ ) металів. Визначені константи стійкості комплексів лужних металів,  $Ca(II)$  та  $Mg(II)$  з цими лігандами. Встановлено, що в утворенні координаційних зв'язків можуть приймати участь як атоми азоту макроциклу, так і атоми кисню фосфорильних груп пendantsних замісників. Знайдено, що довжина алкіленового ланцюжка, що з'єднує  $P=O$ -групи з макроциклом більше впливає на константи стійкості, ніж розмір макрокільця. Показано, що наявність фосфорильних груп в поліазамароциклах значно посилює комплексоутворювальні властивості цих лігандів по відношенню до іонів лужних металів.

Практичне значення роботи. Встановлено, що циклопendantsні фосфорильмісні азамакроциклічні сполуки є ефективними комплексоутворювачами по відношенню до іонів лужних металів та проявляють селективність по відношенню іонів малого радіусу - літію та натрію, що може бути використано для розробки методик селективного відокремлення цих катіонів.

#### Основні положення, що виносяться на захист.

1. Введення пendantsних фосфорильних груп в молекулу азамакроциклів значно посилює їх комплексоутворювальні властивості, зокрема, по відношенню до лужних металів.
2. Стійкість комплексів лужних металів в більшій мірі визначається довжиною пendantsного алкіленового ланцюжка, що з'єднує фосфорильну групу з атомами азоту макроциклу, ніж його розміром.
3. Визначений спосіб координації лігандів та будова координаційних поліедрів в комплексах нікелю(II) та міді(II). Показано, що наявність пendantsних фосфорильмісних замісників в молекулі азамакроциклу дозволяє синтезувати як моноядерні, так і біядерні комплекси.
4. Наявність циклопendantsних фосфорильмісних замісників в молекулі дібензо-18-краун-6 дозволяє зв'язувати як іони лужних металів, зокрема, калій, так і іони кобальту(II) з утворенням гетерополіедерних сполук.

Апробація роботи. Матеріали роботи доповідалися на XI Українській республіканській конференції з неорганічної хімії (Ужгород, 1986), XI Всесоюзній нараді з хімії макроциклів (Одеса, 1984) XI Всесоюзній Чугаєвській нараді з хімії комплексних сполук (Красноярськ, 1987), XI Міжнародній конференції по хімії фосфору (Таллін, 1989), конференції молодих вчених (1988) та конференції-конкурси (1989) ІФХ АН України, XII Всесоюзній Чугаєвській нараді з хімії комплексних сполук (Мінськ, 1990).

Публікації. По темі дисертації опубліковані 7 статей та тези 6 доповідей на міжнародних, всесоюзних та республіканських конференціях.

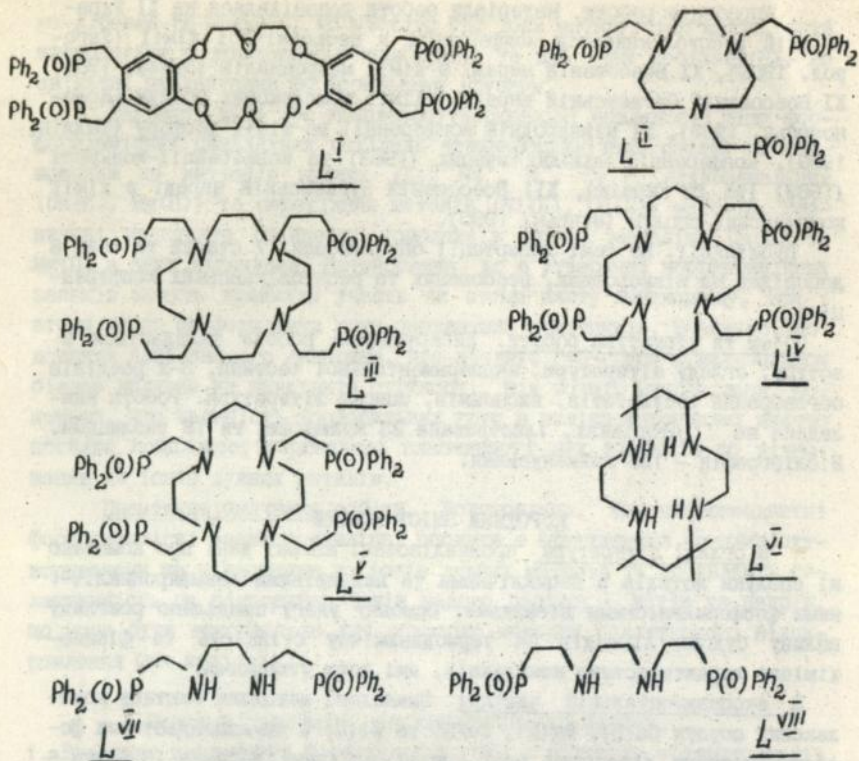
Об'єм та структура роботи. Дисертаційна робота складається з вступу, огляду літератури, експериментальної частини, 3-х розділів обговорення результатів, висновків, списку літератури. Робота викладена на сторінках, ілюстрована 23 малюнками та 16 таблицями. Бібліографія - 123 найменування.

#### КОРОТКИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

В огляді літератури проаналізовані наявні дані про комплексні сполуки металів з нециклічними та пendantsними азамacroциклічними фосфорилвмісними лігандами. Основну увагу приділено розгляду впливу будови лігандів на термодинамічну стійкість та фізико-хімічні характеристики комплексів, які вони утворюють.

В експериментальній частині викладені методики синтезу комплексних сполук Ca(II), Mg(II) та Ni(II) з циклопентадентними фосфорилвмісними лігандами двох типів: похідних дібензо-18-краун-6 - I<sup>I</sup> та азамacroциклів I<sup>II-V</sup> (Мал.1).

Ці електронейтральні сполуки, розчинні тільки в неводних розчинниках, були синтезовані в ІНЕС РАН та люб'язно надані нам співробітниками академіка М.І.Кабачника. Комплексоутворюючі властивості лігандів були оцінені на основі величин констант стійкості їх комплексів з іонами лужних металів, Ca(II) та Mg(II), встановлених кондуктометричним методом. Тут же приведені методики розрахунку констант стійкості в рівних сумішах розчинників.



Мал.1. Структурні формули лігандів.

Комплексні сполуки лужних металів та кобальту(II) з пendantsним фосфорилемісним похідним дібензо-18-краун-6.

З метою з'ясування впливу пendantsних фосфорилемісних груп на комплексотворивальні властивості дібензо-18-краун-6 (ДБ18К6) кондуктометричним методом вивчена взаємодія ліганду  $L^I$  з іонами лужних металів та розраховані величини констант стійкості (Табл.1)

Таблиця 1

Логарифми констант стійкості комплексів лужних металів з  $L^I$ .

Ліганд	$Li^+$	$Na^+$	$lg \beta_{K^+}$	$Cs^+$	$\beta_{Li} \beta_{Na}$	$\beta_{Na} \beta_K$	$\beta_K \beta_{Cs}$
$L^I$	3,09	3,86	3,95	3,47	0,2	0,8	3,0
ДБ18К6	3,48	3,97	4,51	3,49	0,3	0,3	10,5

Приведені в табл.1 дані свідчать, що введення пendantsних фосфорильних груп в ДБІСКЕ мало впливає на його комплексоутворюючі властивості по відношенню до іонів лужних металів. Очевидно, просторове розміщення Р=О-груп не дозволяє їм додатково координувати іон металу, що входить в порожнину краун-ефіру, але наявність об'ємних пendantsних замісників дещо погіршує диференціуючу дію макроциклічного поліефіру  $L^I$ .

Проте завдяки тому, що ліганд  $L^I$  має групи з різними електронодонорними властивостями (атоми ефірного та фосфорильного кисню), він виявився ефективним комплексоутворювачем по відношенню до іонів металів різної природи. Синтезовано триядерний комплекс, в якому іон калію знаходиться в порожнині макроцикла, а два іони кобальту(II) зв'язані фосфорильними групами пendantsних замісників.

Електронний спектр поглинання комплексу має інтенсивну асиметричну смугу в області  $16\ 000-14800\text{ см}^{-1}$  типову для псевдотетраедричних комплексів кобальту(II), що відповідає d-d-переходу  $^4A_2(F) \rightarrow ^4T_1(P)$ . Спектр ПМР незакомплексованого ліганду  $L^I$  в хлороформі містить два сигнали при 3,94 та 3,75 м.д, віднесених відповідно до протонів метильних груп пendantsного замісника та поліметиленових ланцюжків макроциклу. Присутність іону калію в розчині приводить до помітного розщеплення та зсуву сигналів, що відносяться до протонів макроциклу, та вказує на наявність хімічного зв'язку між іоном калію та атомами кисню краун-ефіру. З другого боку, в присутності хлориду кобальту(II) в розчині ліганду сигнал при 3,94 м.д. зсувається, розширюється, а положення сигналу при 3,73 м.д. залишається практично незмінним, що свідчить про те, що іони кобальту координуються тільки атомами кисню фосфорильних груп.

#### Комплексоутворення іонів лужних та лужноземельних металів з фосфорильними похідними три- та тетраазамакроциклів.

Досліджені ліганди  $L^{II}-L^V$  містять два типи донорних атомів: атоми азоту третинних аміногруп макроциклу та атоми кисню фосфорильних груп пendantsних замісників, та відрізняються розміром макроциклу, довжиною алкіленових ланцюжків, що зв'язують функціональні групи. З метою з'ясування впливу структури лігандів на їх комплексоутворюючі можливості визначені величини констант стійкості комплексів іонами лужних металів, кальцію та магнію (Табл.2).

Таблиця 2.

Логарифми констант стійкості комплексів лужних металів ( $\lg \beta$ ) та констант утворення комплексів кальцію та магнію ( $\lg K$ ) з лігандами  $L^{II} - L^V$ .

Ліганд	ТГФ - $\text{CHCl}_3$ (4:1)				$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CHCl}_3$ (1:1)	
	$\text{LiL}^+$	$\text{NaL}^+$	$\text{KL}^+$	$\text{CsL}^+$	$\text{MgIL}^+$	$\text{CaIL}^+$
$L^{II}$	5,6	4,5	3,2	2,2	2,8	2,4
$L^{III}$	5,9	6,3	5,0	3,6	2,6	2,9
$L^{IV}$	6,2	5,9	4,9	4,1	3,6	3,1
$L^V$	4,7	3,8	3,0	2,3	2,1	2,4
$L^{VI}$	3,8	3,6	2,3	1,8	не вимірювали	
$L^{VII}$	4,8	4,0	2,4	2,1		
$L^{VII}$	4,7	3,7	2,8	2,3		

Всі досліджені циклопедантні ліганди утворюють досить стійкі комплекси з іонами лужних металів, при цьому вони виявились кращими комплексоутворювачами для катіонів малого радіусу -  $\text{Li}^+$  та  $\text{Na}^+$ : для лігандів  $L^{II}$ ,  $L^{IV}$  та  $L^V$  стійкість комплексів зменшується в ряду  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+$  і тільки для  $L^{II}$  ця послідовність порушується.

Висока вибірковість, яку виявляє  $L^{II}$  по відношенню до іону літію (константи стійкості комплексів літію та цезію відрізняються більш ніж на 3 порядки) обумовлена, очевидно, сприятливим розміщенням фосфорильних та аміних груп, що дозволяє атомам кисню та азоту формувати внутрішню координаційну сферу комплексу літію без виникнення структурних напруг в ліганді.

Порівняння констант стійкості комплексів макроциклу  $L^{III}$  та його нециклічного аналогу  $L^{VII}$  показує, що перший ліганд є ефективнішим комплексоутворювачем. Очевидно, в даному випадку важливого значення набуває не тільки більша кількість функціональних груп  $L^{III}$ , що можуть приймати участь в комплексоутворенні, а і вигідне їх просторове розміщення.

Порівняння властивостей 14-членних макроциклів ( $L^{IV} - L^V$ ) з нефосфорильним лігандом  $L^{VI}$  показує, що введення пендантних груп в молекулу амамакроциклу підвищує його комплексоутворюючу здатність

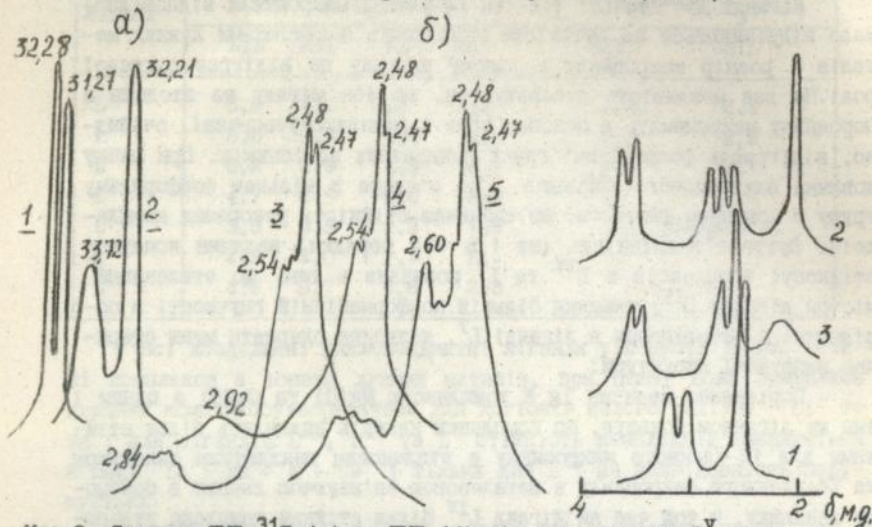
по відношенню до іонів лужних металів. Вища стійкість комплексів лужних металів з  $L^{IV}$  та  $L^V$  в порівнянні з  $L^{VI}$  може свідчити про додаткову координацію центрального іону одним або кількома атомами кисню фосфорильних груп.

Ліганди  $L^{III}$  та  $L^{IV}$  (12- та 14-членні макроцикли відповідно) мало відрізняються за стійкістю комплексів з катіонами лужних металів і розмір макроциклу в даному випадку не відіграє суттєвої ролі. Це дає можливість стверджувати, що іон металу не входить в порожнину макроциклу, а основну роль в комплексоутворенні, очевидно, відіграють фосфорильні групи пendantsних замісників. При цьому довжина алкіленового ланцюжка, що з'єднує з кільцем фосфорильну групу є основним фактором, що визначає стійкість утворених комплексів. Суттєва відмінність (на 1,5 - 2 порядки) величин констант стійкості комплексів з  $L^{IV}$  та  $L^V$  пов'язана з тим, що етиленовий місток ліганду  $L^{IV}$ , завдяки більшій конформаційній гнучкості в порівнянні з метиленовим в ліганді  $L^V$ , дозволяє одержати менш стерично напружені структури.

Порівняння величин  $\lg K$  комплексів  $Mg(II)$  та  $Ca(II)$  з одним і тим же лігандом показує, що комплекси кальцію виявились більш стійкими для 12-членного макроциклу з етиленовим пendantsним ланцюжком та 14-членного макроциклу з метиленовою зв'язуючою ланкою в боковому ланцюжку, в той час як ліганд  $L^{IV}$  більш стійкий комплекс утворюється з катіоном малого радіусу -  $Mg(II)$ . Мабуть, в цьому випадку відіграє роль не стільки кожен фактор окремо, скільки весь лігандний контур в цілому, що і визначає конформацію ліганду та доступність донорних атомів для іону металу.

Зміни, що спостерігаються в спектрах ЯМР  $^1H$  та  $^{31}P$  ліганду  $L^{IV}$  в присутності динітрофеноляту літію ( $L^{IV}DNF$ ) та іодиду магнію дозволяють зробити деякі висновки відносно місць зв'язування іонів металів. Спектр  $^{31}P$  незв'язаного ліганду (Мал.2) має два сигнали практично однакової інтенсивності, які свідчать про наявність двох пар фосфорильних груп, що відрізняються просторовим розміщенням. В присутності  $L^{IV}DNF$  положення та ширина одного з них змінюється, що дає можливість припустити координацію іону літію атомами кисню частини P-O-груп. Про це ж свідчать також зміни в спектрах ЯМР  $L^{IV}$  положення сигналів метиленових протонів, що знаходяться поруч з фосфорильними групами ( $\delta = 2,92$  м.д.) в порівнянні з положенням

цих сигналів в вільному ліганді. В протилежність іону літію при взаємодії з магнієм більш суттєві зміни спостерігаються для протонів макроциклу. Перерозподіл інтенсивності в цій групі сигналів (посилення сигналу при  $\delta = 2,60$  м.д.) свідчить про можливість участі деяких атомів азоту в координації іону магнію (Мал.2).



Мал.2. Спектри ЯМР  $^{31}\text{P}$  (а) та ПМР (б) вільного ліганду  $\text{L}^{\text{V}}$  (1,3), в присутності  $\text{LiDHF}$  (2,4) та  $\text{MgI}_2$  (5) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{CD}_3\text{CN}$ .

Мал.3. ПМР спектри розчинів ліганду  $\text{L}^{\text{II}}$  (1) та комплексів  $\text{Mg}_3\text{I}_6\text{L}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (2) и  $\text{CaI}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (3) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{CD}_3\text{CN}$ .

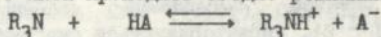
Різний спосіб координації  $\text{L}^{\text{II}}$  спостерігається і в отриманих в твердому стані комплексах  $\text{Mg}_3\text{I}_6\text{L}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{CaI}_2\text{L}^{\text{II}} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , про що, в першу чергу, вказують дані елементного аналізу.

В ІЧ спектрі комплексу магнію смуги валентних коливань  $\text{P}=\text{O}$ -груп зсуваються в низькочастотну область ( $\nu = 1130 \text{ см}^{-1}$ ) в порівнянні з їх положенням в вільному ліганді ( $\nu = 1180 \text{ см}^{-1}$ ), що вказує на утворення координаційного зв'язку з металом за участю всіх фосфорильних груп. В ІЧ спектрі комплексу кальцію спостерігається смуга некоординованої  $\text{P}=\text{O}$ -групи плече при низьких частотах ( $\nu = 1160 \text{ см}^{-1}$ ). Ця відмінність свідчить про те, що частина фосфориль-

них груп залишається вільними та не приймає участі в координації.

В ПМР спектрі ліганду  $L^{II}$  спостерігаються сигнали магнітно-еквівалентних протонів метиленових груп, що входять в скелет макроциклу ( $\delta = 2,52$  м.д.), та  $CH_2$ -груп, що знаходяться поблизу атому фосфору, та зумовлюють дублетне розщеплення сигналів ( $\delta = 3,22$  м.д.,  $J = 7,6$  Гц). В спектрах комплексів сигнали останніх зсуваються в слабе поле ( $\delta = 3,67$  м.д., для комплексу кальцію та  $\delta = 3,80$  м.д. - для магнієвого комплексу). Сигнали протонів макроциклу в комплексах розщиплюються, що свідчить про порушення їх еквівалентності, а отже, еквівалентності самих атомів азоту. Величини хімічних зсувів та співвідношення інтенсивностей в спектрах комплексу кальцію дозволяють припустити, що одна пара метиленових груп має значно зміщений сигнал внаслідок того, що один атом азоту ліганду координований до іону кальцію, тоді як в комплексі магнію можлива участь всіх атомів азоту в координації металу. Сигнали, що спостерігаються в сильних полях  $\delta = 2,21$  та  $1,95$  м.д. віднесені нами до протонів води, що входять в координаційну сферу комплексів.

Участь атомів азоту в координації іонів кальцію та магнію в комплексах була доведена за допомогою кондуктометричного титрування пікриною кислотою (НА), яка є реагентом на вільну пару електронів, взаємодія з якою проходить згідно рівняння



При взаємодії НА з вільним лігандом електропровідність розчинів збільшується; добавка титранту до розчину комплексу магнію не впливає на електропровідність, що вказує на утворення координаційного зв'язку між іоном магнію та усіма атомами азоту. При титруванні комплексу кальцію розчином НА електропровідність спочатку зменшується, а потім залишається практично постійною. Взаємодія пікринової кислоти з комплексом кальцію супроводжується, очевидно, вторинними ефектами утворення недисоційованих іонних асоціатів. Проте сам факт взаємодії НА з комплексом кальцію може бути підтвердженням наявності в його молекулі одного або декількох некоординуваних атомів азоту.

Викладене дозволяє стверджувати, що в комплексі магнію з  $L^{II}$  участь в координації всіх атомів азоту та кисня ліганду пояснюється утворенням сполуки поліядерної структури. Іон кальцію виявляє більшу спорідненість до атомів кисня та утворює моноядерний комплекс.

Комплексні сполуки міді(II) та нікелю(II) з пendantsними фосфорильними тетраазамкріоциклічними лігандами.

З метою з'ясування відмінностей в комплексоутворенні циклопентантних фосфорильних сполук з перехідними металами та вивчення питання про участь фосфорильних груп пendantsних аміоників в комплексоутворенні синтезовані та охарактеризовані рядом фізико-хімічних методів комплексні сполуки Ni(II) та Cu(II) з лігандами  $L^{III}$  та  $L^V$  складу  $NiL^{III}(ClO_4)_2$ ,  $NiL^{III}Cl_2$ ,  $Ni_2L^{III}(ClO_4)_4$ ,  $CuL^{III}(ClO_4)_2$ ,  $CuL^V(ClO_4)_2$ .

Комплекси нікелю(II). В ІЧ спектрі вільного ліганду  $L^{III}$  валентним коливанням ( $\nu_{P-O}$ ) фосфорильних груп відповідає смуга при  $1185\text{ см}^{-1}$ . В спектрі комплексу  $NiL^{III}Cl_2$  положення та інтенсивність цієї смуги не міняється, що вказує на відсутність взаємодії фосфорильних груп з іоном нікелю(II). В спектрі комплексу  $NiL^{III}(ClO_4)_2$  поряд зі зменшеною за інтенсивністю смугою валентних коливань некоординованих фосфорильних груп, з'являються смуги в області  $1150-1160\text{ см}^{-1}$ , що свідчить про те, що в комплексоутворенні приймає участь частина фосфорильних груп. В сполуці  $Ni_2L^{III}(ClO_4)_4$  координовані всі фосфорильні групи, на що вказує відсутність смуги валентних коливань P=O-угрупкувань при  $1185\text{ см}^{-1}$  та поява плеча в області  $1160\text{ см}^{-1}$ .

Електронні спектри поглинання розчинів комплексів  $NiL^{III}(ClO_4)_2$  та  $NiL^{III}Cl_2$  характеризуються смугами поглинання низької інтенсивності, що зумовлені d-d-переходами та характерні для шестикоординованих комплексів нікелю(II) псевдооктаедричної структури. Смуги поглинання, що присутні в спектрі комплексу  $NiL^{III}(ClO_4)_2$  з максимумами при  $24800\text{ см}^{-1}$ ,  $15400\text{ см}^{-1}$  та  $9500\text{ см}^{-1}$  можна віднести до переходів з основного  $^3A_{2g}$  на збуджені  $^3T_{1g}(P)$ ,  $^3T_{1g}(F)$  та  $^3T_{1g}$ - терми відповідно. Електропровідність розчинів комплексів нікелю(II) при додаванні пікринової кислоти не змінюється, що свідчить про відсутність некоординованих атомів азоту, тобто про те, що всі вони приймають участь в координації з іоном металу.

Таким чином, ліганд  $L^{III}$ , який є потенційно восьмидентатним, в комплексних сполуках нікелю(II) проявляє свою максимальну дентатність при утворенні біядерних комплексів, коли ліганд виступає мостком між іонами металу. У випадку моноядерних сполук координація іону нікелю(II) здійснюється всіма атомами азоту та доповнюється

ся до шість, або атомами кисню P=O груп, як це реалізується в  $\text{NiL}^{\text{III}}(\text{ClO}_4)_2$ , або аніонами  $\text{Cl}^-$ , як в хлоридному комплексі  $\text{NiL}^{\text{III}}\text{Cl}_2$ .

Комплекси міді(II). Електронні спектри поглинання кристалічних комплексів міді(II) мають смуги поглинання, які практично однакові для обох комплексів (Табл.3). Енергія низькоенергетичної смуги, що обумовлена d-d-переходами, понижується в порівнянні з комплексом незаміщеного тетравазгаліанду, що вказує на наявність аксіального зв'язку. Для фосфорилмідного 12-членного азамакроциклу  $\text{L}^{\text{III}}$  структура комплексу однакова як в твердому стані, так і в розчині (положення смуг поглинання в електронних спектрах не змінюється при його розчиненні). При розчиненні  $\text{CuL}^{\text{V}}(\text{ClO}_4)_2$  енергія смуги поглинання d-d-переходу понижується, що можливо, обумовлено додатковою координацією молекул розчинника. На положення її максимуму впливають також аніони солей ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ), взятих в надлишку, що може свідчити про можливість їх зв'язування центральним іоном.

Таблиця 3.

Спектральні характеристики комплексів міді(II) з фосфорилмідними лігандами

Зразок	Характеристика	$\text{CuL}^{\text{III}}(\text{ClO}_4)_2$	$\text{CuL}^{\text{V}}(\text{ClO}_4)_2$	$(\text{Cu}(\text{I4JanN}_4))^{2+}$
в твердому стані	колір	яскравосиній	зелений	пурпурний
	$\nu_{\text{d-d}}$ , (ε) <sup>x/</sup>	15250	15300	17300
	$\nu_{\text{п.п.з}}$ : (ε)	31000	29500	-
Розчин	виділеного комплексу $\text{CuL}(\text{ClO}_4)_2$			
$\text{CH}_3\text{CN}$	$\nu_{\text{d-d}}$ , (ε)	15300(440)	13900(90)	19700(40)
$\text{CH}_3\text{NO}_2$	$\nu_{\text{п.п.з}}$ : (ε)	15250(426)	14600(390)	20200(77)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\nu_{\text{d-d}}$ , (ε)	15240(480)	14500(270)	

<sup>x/</sup>  $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ; ε, л.моль<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>.

Звертають на себе увагу високі коефіцієнти екстинкції смуги поглинання d-d-переходу в розчинах комплексів, які суттєво відрізняються від аналогічних характеристик тетравазмакроциклічного комплексу міді(II). Такі величини можуть бути зумовлені, вірогідно, де-

формуванням структури координаційного поліедру цих комплексів, і, як наслідок цього, низькою симетрією хромофора, що може бути пов'язано з відносно жорсткою структурою ліганду, яка набуває енергетично напружену конформацію при утворенні даних комплексів.

Додавка пікринової кислоти до розчинів комплексів міді(II) не впливає на їх електропровідність, що вказує на те, що всі атоми азоту макроциклу приймають участь в утворенні координаційного зв'язку з іоном металу.

Спектри ЕПР полікристалічних комплексів міді(II) є анізотропними з розщепленням  $g_{\parallel}$  на чотири компоненти. Для всіх комплексів  $g_{\parallel} > g_{\perp}$  (Табл.4), що типово для N- та O-зв'язаних мідних комплексів та свідчить про те, що неспарений електрон знаходиться на  $d_{x^2-y^2}$ -орбіталі, а комплекси мають аксіально-подовжене тетрагональне оточення. Зменшення величини  $A_{\parallel}$  в комплексі  $\text{CuL}^{\text{III}}(\text{ClO}_4)_2$  в порівнянні з  $[\text{Cu}(\text{I}2\text{an N}_4)]^{2+}$  та для комплексу  $\text{CuL}^{\text{V}}(\text{ClO}_4)_2$  в порівнянні з  $[\text{Cu}(\text{I}4\text{an N}_4)]^{2+}$  підтверджує наявність аксіальної координації в комплексах. Анізотропія параметру  $g_{\parallel}$ , що спостерігається в спектрах комплексів може свідчити про низьку симетрію оточення центрального іону міді(II) та нерівноцінність його зв'язків з різними донорними атомами.

Таблиця 4.

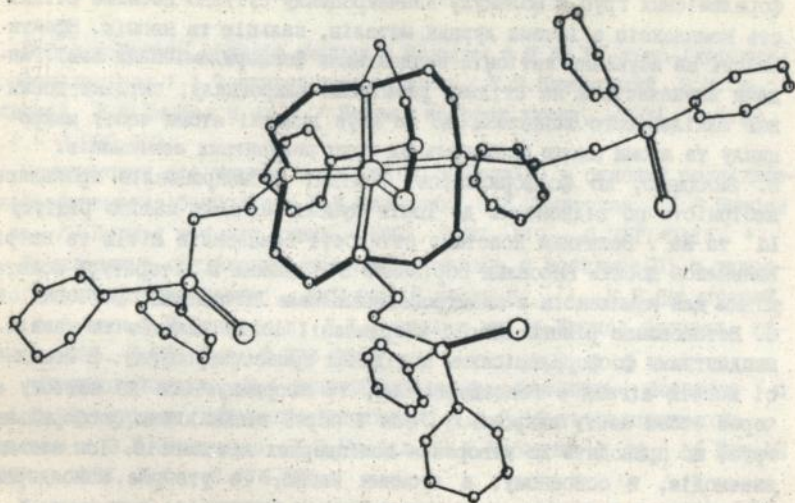
Параметри спектрів ЕПР для комплексів міді(II)  
(магнітно-розбавлені полікристалічні;  $t=25^{\circ}\text{C}$ ).

Комплексо	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$A_{\parallel} \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$\text{CuL}^{\text{III}}(\text{ClO}_4)_2$	2,164	2,006	164
$\text{CuL}^{\text{V}}(\text{ClO}_4)_2$	2,275	2,017	159
$[\text{Cu}(\text{I}2\text{an N}_4)]^{2+}$	2,198	2,057	184
$[\text{Cu}(\text{I}4\text{an N}_4)]^{2+}$	2,186	2,049	205

Аналіз електронних, ЕПР, ІЧ спектрів дозволяє стверджувати, що вивчені комплекси міді(II) з  $\text{L}^{\text{III}}$  та  $\text{L}^{\text{V}}$  є п'ятикоординованими з тетрагональною структурою. В випадку фосфорильного похідного 12-членного макроциклу іон міді(II) не може знаходитись в порожині макроциклу, а розміщується над площиною із чотирьох атомів азоту. При

наявності зайнятого координаційного місця в вершині квадратної піраміди доступність центрального іону утруднена, тому координаційне число (5) та структура цього комплексу залишається незмінними при всіх досліджених умовах. В випадку 14-членного макроциклу його розміри дозволяють іону міді(II) розміститися в порожнині макроцикла, при цьому виникає можливість аксіальної координації.

Висновки, що зроблені на основі спектральних даних, підтверджені рентгеноструктурним аналізом комплексу міді  $\text{CuL}^{\text{III}}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Встановлено, що кристал побудований з катіонів  $[\text{CuL}^{\text{III}}]^{2+}$ , аніонів  $\text{ClO}_4^-$  та молекул кристалізаційної води (Мал.4). Між молекулами води, атомами кисню фосфорильних груп та  $\text{ClO}_4^-$ -аніонами спостерігається розвинута система водневих зв'язків. В катіоні  $[\text{CuL}^{\text{III}}]^{2+}$  атом міді(II) має квадратно-пірамідальну координацію зі складом хромофору  $\text{CuN}_4\text{O}$ . В основі квадратної піраміди розміщені чотири атоми азоту макроциклу, в вершині - атом кисню однієї з чотирьох фосфорильних груп. Інші донорні атоми кисню в координації участі не беруть та розгорнуті назовні від макроциклу. Вихід атому міді з площини атомів азоту в напрямку вершини піраміди дорівнює 0,505 Å.



Мал.4. Будава комплексу  $\text{CuL}^{\text{III}}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  за результатами рентгеноструктурного дослідження.

1. Синтезовано 9 нових комплексних сполук Ca(II), Mg(II), Ni(II) та Cu(II) з циклопедантними фосфорилвмісними азамакроциклічними лігандами. Склад та будова цих комплексів встановлені за допомогою даних елементного аналізу, електронної, ІЧ, ЯМР, ЕПР спектроскопії, кондуктометричних даних, рентгеноструктурного аналізу.
2. На основі аналізу одержаних величин констант стійкості встановлено, що введення педантних фосфорильних груп в ароматичне кільце дібензо-18-краун-6 мало впливає на його комплексоутворюючі властивості по відношенню до іонів лужних металів.
3. Показана можливість одночасного зв'язування декількох іонів різної природи за допомогою фосфорилвмісного циклопедантного похідного дібензо-18-краун-6. Синтезовано триядерний комплекс цього ліганду, що містить один іон калію, який знаходиться в порожнині краун-ефіру, та два іони кобальту кожен із яких зв'язаний з двома P=O-групами педантних замісників.
4. Кондуктометричним методом показано, що введення педантних фосфорилвмісних груп в молекулу азамакроциклу суттєво посилює стійкість комплексів з іонами лужних металів, кальцію та магнію. Ефективність зв'язування катіонів педантними фосфорилвмісними азалігандами визначається не стільки розмірами макроциклу, скільки довжиною алкіленового ланцюжка, що зв'язує донорні атоми азоту макроциклу та атоми кисню фосфорильних груп педантних замісників.
5. Знайдено, що фосфорилвмісні похідні азамакроциклів проявляють вибірність по відношенню до іонів лужних металів малого радіусу -  $Li^+$  та  $Na^+$ . Величини констант стійкості комплексів літію та натрію виявились досить високими порівняно з відомими в літературі константами для комплексів з електронейтральними лігандами.
6. Встановлено різний спосіб координації іонів кальцію та магнію з педантними фосфорилвмісними похідними триазамакроциклу. В комплексі магнію ліганд є гексадентатним, та координується до катіону як через атоми азоту макроциклу, так і через атоми кисню фосфорильних груп, що приводить до утворення поліядерних комплексів. Іон кальцію взаємодіє, в основному, з атомами кисню, та утворює моноядерний комплекс.
7. Показано, що педантні фосфорилвмісні похідні тетраазамакроцик-

лів утворюють з іонами міді(II) п'ятикоординовані сполуки низької симетрії зі складом хромофору  $CuN_4O$ , про що свідчать високі молярні коефіцієнти екстинкції смуг поглинання та анізотропія g-фактору в спектрах ЕПР.

8. Методом рентгеноструктурного аналізу підтверджена будова комплексу міді(II) з 12-членним пendantsним фосфорильмісним тетраазамакроциклом та встановлено, що іон міді(II) зв'язаний з чотирма атомами азоту макроциклу та атомами кисню однієї фосфорильної групи.

9. На прикладі 12-членного пendantsного фосфорильмісного тетраазамакроциклу показано, що висока дентатність лігандів дозволяє одержувати як моноядерні, так і біядерні комплекси нікелю(II). При цьому в випадку біядерних структур в координації приймають участь всі атоми азоту макроциклу та всі атоми кисню P=O груп. Для моноядерних сполук можлива конкуренція між атомами кисню фосфорильних груп та додатковими монодентатними лігандами, присутніми в розчині.

#### ПУБЛІКАЦІЇ ПО ТЕМІ ДИСЕРТАЦІЇ.

1. Взаимодействие иодидов магния и кальция с N,N',N"-трис-(дифенилфосфонилметил)-1,4,7-триазациклононаном / К.Б.Яцимирский, Э.И.Синявская, Л.В.Цымбал и др. // Журнал неорганической химии, -1984. - Т.29, N.4.- С.888-893.
2. Комплексные соединения кобальта(II) и меди(II) с окисями поли(дифенилфосфинометил)бензолов / М.И.Кабачник, Э.И.Синявская, Л.В.Цымбал и др. // Журнал неорганической химии, - 1982.-Т.27, N12.- С.3111-3116.
3. Комплексные соединения щелочных металлов и кобальта(II) с тетракис(дифенилфосфинометил)дибензо-18-краун-6. / К.Б.Яцимирский, М.И.Кабачник, Э.И.Синявская, Л.В.Цымбал и др // Журнал неорганической химии. -1985.-Т.30, N 1.-С.976-981.
4. Взаимодействие 2,4-динитрофенолятов щелочных металлов с 1,4,7,10-тетраakis(дифенилфосфиноэтил)1,4,7,10-тетраазациклодеканом / Э.И.Синявская, Л.В.Цымбал, М.И.Кабачник и др. // Изв.АН СССР. -1986.-N 1.- С.176-181.
5. Комплексные соединения щелочных металлов, магния и кальция с фосфорилсодержащими пendantsными тетраазамакроциклическими лигандами / К.Б.Яцимирский, Э.И.Синявская, М.И.Кабачник, Л.В.Цымбал и др. //

Изв.АН СССР, -1988.- N 9. -С.2088-2094.

6. Сивьянская Э.И., Цымбал Л.В. Комплексные соединения никеля(II) с 1,4,7,10-тетра(дифенилфосфинилэтил)-1,4,7,10-тетраазациклододеканом // Журнал неорганической химии. -1987.-Т.32, N 10. -С.2464-2469.

7. Комплексные соединения меди(II) с тетрааза(дифенилфосфинилалкил) пendantsными тетраазамакроциклическими лигандами / Э.И.Сивьянская, Л.В.Цымбал, С.А.Писарева, К.Б.Яцимирский // Журнал неорганической химии -1990.-Т.35, N 6. -С.1377-1482.

8. Coordination compounds of alkali and alkaline earth metals with phosphoryl-containing pendant polyazamacrocycles / K.B.Yatsimirskii, M.I. Kabachnic, E.I. Sinyavskaya, L.V.Tsymbal, T.Y.Medved // Thesis of XXIV ICCC. August 24-29,1986, Greece. Abstracts of paper p.D 2713.

9. Новые циклопандантные фосфорорганические лиганды. / В.К.Шербаков, Л.В.Цымбал, К.Б.Яцимирский и др. // Тез. докл. II Всесоюзного совещания по химии макроциклов. - Одесса, 1984. - С.103.

10. Координационные соединения щелочных и щелочноземельных металлов с фосфорилсодержащими макроциклическими лигандами / Э.И.Сивьянская, Л.В.Цымбал, К.Б.Яцимирский // Тез. докл. XVI Всесоюзного Чугаевского совещания по химии комплексных соединений. - 16-18 июня 1987, Краснодар. Ч.1. -С.203.

11. Yatsimirskii K.B., Sinyavskaya E.I., Tsymbal L.V. Coordination compounds of phosphoryl-containing pendant macrocyclic ligands with alkali and transition metals // Thesis of XI Interactional conference of phosphorus chemistry. Tallinn, USSR, July 3-7, 1987. - P.3-6

12. Сивьянская Э.И., Цымбал Л.В. Комплексные соединения никеля(II) с 1,4,7,10-тетра(дифенилфосфиновтил)-1,4,7,10-тетраазациклододеканом // Тез. докл. XI Украинской конференции по неорганической химии. Ужгород. 27-29 мая, 1986. - С.236.

13. Цымбал Л.В., Сивьянская Э.И., Яцимирский К.Б. Комплексные соединения меди(II) с фосфорилсодержащими производными тетраазамакроциклов пendantsной структуры // Тез. докл. XII Украинской республ. конференции по неорганической химии. -Симферополь. 2-5 октября, 1989. - С.286.

*Удк. 547.42*

Підп. до друку 18.06.95. . Формат 60×84<sup>1/16</sup>.  
Папір друк. № 5 . Спосіб друку офсетний. Умови друк. арк. 93 .  
Умови фарбо-відб. 1,16 . Обл.-вид. арк. 40 .  
Тираж 100 . Зам. № 4892 . Безплатно.

---

Фірма «ВІПОЛ»  
252151, Київ, вул. Волинська, 60.

AB 27.965