

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ +III С 2-АЦИЛПРОИЗВОДНЫМИ ИНДАНДИОНА-1,3

А.Н. Кочетов, В.В. Кравченко, М.Г. Зайцева, Л.Ю. Аликберова,

*К.А. Шестаков

* Химическая лаборатория Испытательного Лабораторного Центра МГЦД

Синтезированы и охарактеризованы различными методами комплексные соединения Fe(III), Cr(III), Al(III), In(III) с 2-(дифенилацетил)индандионом-1,3 и родственным (2-фенил-4-хлорфенилацетил)-индандионом-1,3

Известно, что 2-ацилиндандионы-1,3 (циклические β -трикетоны), в отличие от *транс*-фиксированных 2-арилиндандионов-1,3, образуют в органических растворителях интенсивно окрашенные комплексные соединения с солями Fe(III) [1]. Спектрофотометрически установлено, что стехиометрическое соотношение металл : лиганд для этих соединений является таким же, как для нециклических β -дикетонов, и равно 1:3 [2-5]. Спектральные характеристики и высокие значения констант образования комплексных соединений [6-9] позволили рекомендовать реакции образования комплексов 2-ацилиндандионов-1,3 с Fe(III) для аналитического определения железа [10] и ацильных производных 1,3-индандиона [11, 12] с высокой селективностью. Изучение координационных соединений РЗЭ с ацильными производными 1,3-индандиона позволило предложить 2-(дифенилацетил)-индандион-1,3 в качестве реагента для селективного определения Nd(III), Er(III), и Eu(III) в смесях соединений РЗЭ [13-15]. Образование комплексов 2-ацилиндандионов-1,3 с металлами в степени окисления +3 в растворах довольно хорошо изучено, в то время, как об их кристаллическом состоянии практически ничего не известно.

Цель настоящей работы – синтез и характеристика кристаллических комплексных соединений железа(III), хрома(III), алюминия(III), индия(III) с 2-(дифенилацетил)индандионом-1,3 и родственным (2-фенил-4-хлорфенил-

ацетил)-индандионом-1,3.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения были синтезированы по следующей общей методике. Навеску 0.12-0.15 ммоль соответствующей соли металла растворяли в 40 мл этанола и затем добавляли 0.25-0.30 ммоль 2-(дифенилацетил)индандиона-1,3 или (2-фенил-4-хлорфенилацетил)индандиона-1,3. Кристаллы, выделяющиеся через несколько недель, отделяли от раствора фильтрованием и промывали этанолом. Затем полученные кристаллы растворяли в 20 мл хлороформа и подвергали изотермическому выпариванию при комнатной температуре; выход продукта составлял 20-45% от теоретического. Подобным образом были получены и отобраны образцы комплексных соединений Fe(III) и Al(III) для рентгеноструктурного исследования.

Определение содержания металла вели на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой IRIS Advantage («Thermo Jarrell Ash», США), после растворения навески в хлорной кислоте. Результаты элементного анализа соединений на содержание металла, а также C и H (CHNS-анализатор Carlo Erba EA 1108, без предварительной пробоподготовки) приведены в табл. 1.

Спектроскопическое изучение комплексных соединений проведено с помощью ИК-Фурье спектрометра Bruker EQUINOX 55 в диапазоне от 4000 до 400 см^{-1} при комнатной температуре (таблетки KBr).

Таблица 1.

Данные элементного анализа (М, С, Н) комплексных соединений металлов в степени окисления +3 с 2-(дифенилацетил)индандионом-1,3 и родственными (2-фенил-4-хлорфенилацетил)индандионом-1,3 (%)

Соединения	Вычислено			Найдено		
	М	С	Н	М	С	Н
Fe(C₂₃H₁₅O₃)₃ Темно-красные игольчатые кристаллы, растворимые в хлороформе	5.20	77.17	4.22	5.1	70.0	3.5
Cr(C₂₃H₁₅O₃)₃ Темно-зеленые игольчатые кристаллы, растворимые в хлороформе	4.86	77.44	4.24	3.4	75.6	3.3
Al(C₂₃H₁₅O₃)₃ Желто-оранжевые игольчатые кристаллы, растворимые в хлороформе	2.58	79.30	4.34	2.3	77.2	3.0
In(C₂₃H₁₅O₃)₃ Оранжевые игольчатые кристаллы, растворимые в хлороформе	10.14	73.16	3.98	9.0	72.6	3.7
Fe(C₂₃H₁₄ClO₃)₃ Темно-красные игольчатые кристаллы, растворимые в хлороформе	4.74	70.39	3.59	4.3	63.9	2.3

В спектрах комплексов наблюдаются смещения полос поглощения в области 1710-1270 см⁻¹, наиболее характеристичной для валентных колебаний $\nu(\text{C-O})$ карбонильных групп, по сравнению со спектром исходного соединения (табл. 2). Это позволяет сделать предположение о координации лиганда через атом кислорода кето-группы ацильного фрагмента и атом кислорода, непосредственно связанный с индандионатной системой.

Рентгеноструктурное исследование монокристаллов комплексных соединений

железа(III) и алюминия(III) с 2-(дифенилацетил)индандионом-1,3 проведено на автоматическом дифрактометре Enraf-Nonius CAD-4 (излучение MoK α , графитовый монохроматор, θ -сканирование, $\theta \leq 30^\circ$). Поглощение учитывалось по кривым пропускания. Расчеты проводили по программе SHELX 97 [16]. Как показывают результаты исследования данных соединений (табл. 3, рис. 1), они обладают сходными структурными характеристиками.

Таблица 2.

Частоты максимумов полос поглощения (см⁻¹) в ИК-спектрах 2-(дифенил-ацетил)индандиона-1,3 (**HL**), его соединений с металлами в степени окисления +3 (**ML₃**) и комплексного соединения железа(III) с (2-фенил-4-хлорфенилацетил)индандионом-1,3 (**FeL'₃**).

Отнесение	HL	FeL₃	CrL₃	AlL₃	InL₃	FeL'₃
$\nu(\text{C-O})$	1710	1702	1700	1702	1703	1701
$\nu(\text{C-O})$	1648	1610	1612	1618	1613	1612
$\nu(\text{C=C} + \text{инд})$	1626 1590	1566 1475	1564 1478	1579 1505	1571 1479	1566 1477

Таблица 3.

Данные рентгеноструктурного анализа для синтезированных комплексных соединений Fe(III) и Al(III) с 2-(дифенилацетил)индандионом-1,3.

Пространственная группа	Fe(C ₂₃ H ₁₅ O ₃) ₃	Al(C ₂₃ H ₁₅ O ₃) ₃
	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> (Е)	16.061	16.097
<i>b</i> (Е)	16.658	16.472
<i>c</i> (Е)	22.015	21.947
α (°)	90.0	89.98
β (°)	111.41	111.04
γ (°)	90.0	90.01
$r(\text{M-O})_{\text{средн}}$ (Е)	1.993	1.872

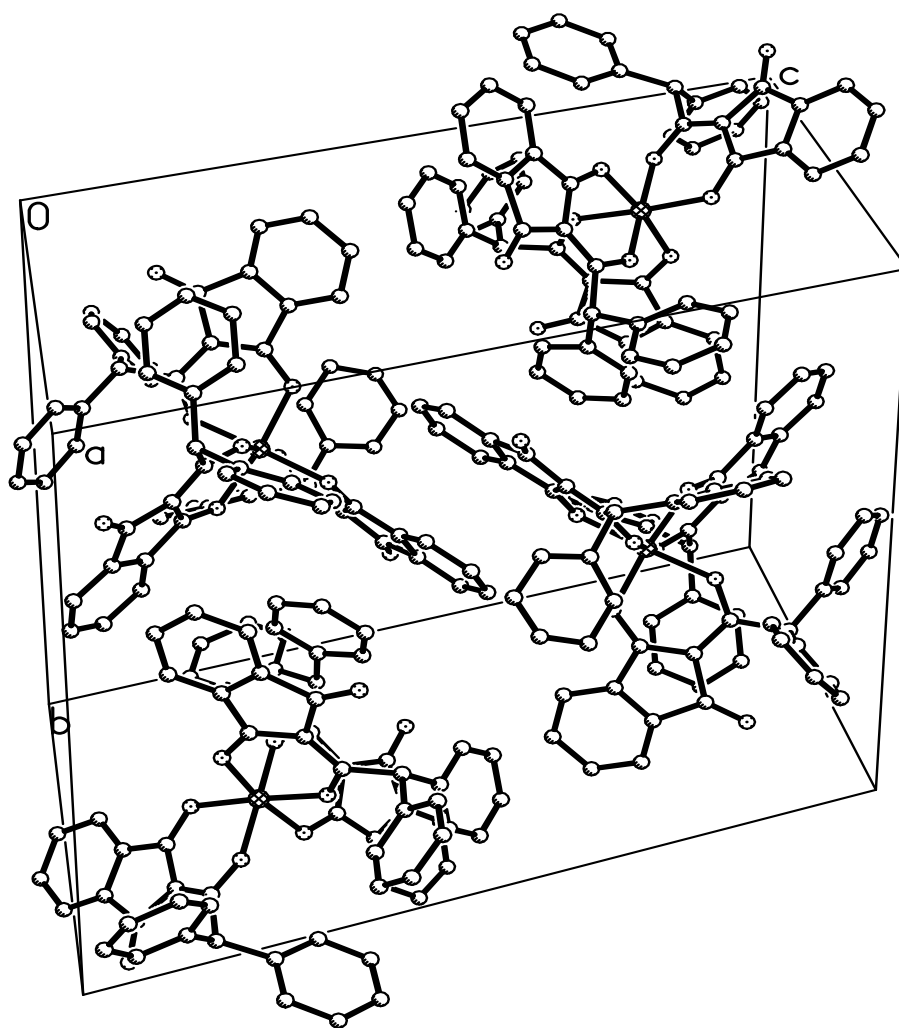


Рис. 1. Элементарная ячейка комплексных соединений железа(III) и алюминия(III) с 2-(дифенилацетил)индандионом-1,3 (с целью упрощения атомы водорода не показаны).

Результаты исследования структуры (рис. 1) подтверждают сделанное нами ранее предположение о том, что атом металла образует хелатное внутрикомплексное соединение с тремя

лигандами, при этом реализуется *транс*-конфигурация центрального атома. Координация каждого из лигандов осуществляется за счет двух атомов кислорода, принадлежащих кето- группам

индандионатного и ацильного фрагментов. При этом наблюдается неэквивалентность координации: связь М-О кето-группы ацильного фрагмента на 0.02-0.04 Å короче связи М-О кето-группы, входящей в состав индандионатной системы лиганда. В пространстве комплексные соединения Fe(III) и Al(III) образуют псевдодимерные системы за счет перекрывания

индандионатных систем двух соседних координационных сфер. Такая взаимная ориентация соседних координационных центров в элементарной ячейке, вероятно, объясняется требованиями к упаковке.

Сходство ИК-спектров изученных соединений позволяет предположить, что все они отвечают одному и тому же типу координации циклических β-трикарбонильных лигандов.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Циклические β-дикетоны : сб. ст. / Отв. ред. Г.Я. Ванаг. – Рига: Изд-во АН Латв. ССР, 1961. – 376 с.
2. Апситис, А.А. Физико-химическое исследование 2-ацилиндандионов-1,3 / А.А. Апситис, В.П. Ошкая, Л.Д. Куликова // Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим. – 1970. – № 5. – С. 548-552.
3. Апситис, А.А. Физико-химические свойства 2-триметилацетилиндандиона-1,3 и его комплекса с железом(III) / А.А. Апситис, Н.Н. Бычкова, В.П. Ошкая // Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим. – 1973. – № 4. – С. 456-458.
4. Апситис, А.А. Физико-химические свойства 2-ацето-ацетил-1,3-индандиона и его комплексообразование с железом(III) / А.А. Апситис, Д.Х. Муцениеце // Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим. – 1979. – № 6. – С. 661-663.
5. Апситис, А.А. Синтез, физико-химические свойства 2-ацетил-4,5,6,7-тетрафторо-1,3-индандиона и его комплексообразование с Fe(III) / А.А. Апситис, Ю.Т. Ротберг // Журн. общ. химии. – 1976. – Т. 47, вып. 8. – С. 1862-1866.
6. Апситис, А.А. Физико-химические исследования 2-ацил-индандионов-1,3 / А.А. Апситис, В.П. Ошкая // Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим. – 1972. – № 1. – С. 23-26.
7. Апситис, А.А. Физико-химические исследования 2-ацилиндандионов-1,3 / А.А. Апситис, Г.И. Жданова, В.П. Ошкая // Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим. – 1972. – № 5. – С. 529-533.
8. Спектрофотометрическое исследование реакции комплексообразования железа(III) с некоторыми 2-ацилиндандионами-1,3 / Т.И. Тихвинская [и др.] // Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим. – 1979. – № 2. – С. 220-224.
9. Апситис, А.А. Комплексообразование железа(III) с галогензамещенными производными 2-ацетилиндандиона-1,3 / А.А. Апситис, Н.Н. Бычкова, В.П. Ошкая // Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим. – 1974. – № 5. – С. 626-627.
10. Апситис, А.А. Исследование экстракции комплексных соединений меди(II), никеля(II), кобальта(II), с пиропфталоном и 5-нитропиропфталоном / А.А. Апситис, К.Я. Дорфман, В.П. Ошкая // Журн. неорг. химии. – 1974. – Т. 19, вып. 1. – С. 182-185.
11. Озолинь, Н.Я. Колориметрический метод определения 2-диарилацетилиндандионов-1,3 / Н.Я. Озолинь, В.Э. Эгерт, А.Я. Крауя // Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим. – 1963. – № 6. – С. 675-681.
12. Крейнгольд, С.У. Фотометрический метод определения индан-1,3-дионов в отравленных зерновых приманках / С.У. Крейнгольд, К.А. Шестаков // Дез. дело. – 2002. – № 2. – С. 64-65
13. Derivative spectrophotometric determination of holmium in rare earth mixtures with 2-(diphenylacetyl)indan-1,3-dione and octylphenyl poly(ethyleneglycol)ether / N. Wang [et al.] // Microchim. acta. – 1997. – Vol. 126. – P. 251-255.
14. Fluorescence enhancement of the europium-lanthanum-diphacinone-ammonia system / G. Zhu [et al.] // Anal. lett. – 1991. – Vol. 24, № 12. – P. 2237-2244.
15. Fluorescence enhancement of the europium-yttrium-diphacinone-ammonia system / G. Zhu [et al.] // Anal. chim. acta. 1990. – Vol. 231. – P. 295-298.
16. Sheldrick, G. M. SHELX 93. Program for refinement of crystal structures. /G. M. Sheldrick. – Gottingen: University of Gottingen, Germany, 1993.