

ства консервируемых продуктов, целесообразен, так как режимы тепловой стерилизации, разработанные на их основе, обеспечивают требуемые летальности и сокращение времени тепловой стерилизации, что приводит также к общему улучшению качественных показателей готовой продукции.

Библиографический список:

1. Сборник технологических инструкций по производству консервов, Т.2, М. Пищевая промышленность. 1977.
2. Флауменбаум Б.Л. Основы консервирования пищевых продуктов. М. Легкая и пищевая промышленность. 1982.
3. Патент РФ №2318389. Способ консервирования компота из яблок. /Ахмедов М.Э., Исмаилов Т.А., 2008. Б.И. №7
4. Патент РФ 2344729 .Устройство для подогрева плодов и овощей в банках: пат. Рос. Федерация: МПК А 23 L 3/04 / Ахмедов М.Э., Исмаилов Т.А.; опубл.27.01.09, Бюл.№3;

УДК 547.789.9

Абакаров Г.М.

МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ ТЕЛЛУРСОДЕРЖАЩИХ АМИНОВ И АЗОМЕТИНОВ

Abakarov G.M.

METALCOMPLEXES OF TELLURIUM-CONTAINING AMINES AND AZOMETINES

В данной статье рассмотрены методы синтеза и реакционная способность металлокомплексов теллурсодержащих аминов, азометиннов, проблемы конкурентной координации с использованием принципа «мягких» и «жестких» кислот и оснований(Р.Пирсон).

Ключевые слова: *молекулярные комплексы, внутрикомплексные соединения, «мягкие» и «жесткие» кислоты, комплексы бис (аминофенил) дителлурида и комплексы азометиннов бис(аминофенил)дителлурида.*

In this article methods of synthesis and reactionary ability of metalcomplexes of tellurium-containing amines, azometines, of a problem of competitive coordination with use of the principle of "soft" and "rigid" acids and the bases (R. Pearson).

Key words: *molecular complexes, intra complex connections, "soft" and "rigid" acids, complexes encore bis(aminophenil)ditellurida and complexes azometines encore bis(aminophenil)ditellurida.*

Теллурсодержащие лигатирующие соединения являются наименее распространенным типом лигандов в современной координационной химии [1,2]. Лигатирующие системы с атомом теллура до наших исследований обсуждались в отдельных изданиях [3,4], но не представлены в известной литературе по координационной и неорганической химии [5,6]. В этой связи теллуразотсодержащие соединения стали практически основанием для создания и развития нового раздела координационной химии – металлокомплексов N, Te-содержащих лигандов. В качестве последних были использованы амины, азометины, с их азотными или теллурными центрами координации.

На их основе были синтезированы два типа металлокомплексов: молекулярные комплексы, в том числе и хелатного типа, (МК, состав $L_m \cdot MA_n$) – внутрикомплексные соединения (ВКС, LM или L_2M). Этот подход к наиболее распространенным типам комплексных соединений сделан с учетом их классификации [2,7,8].

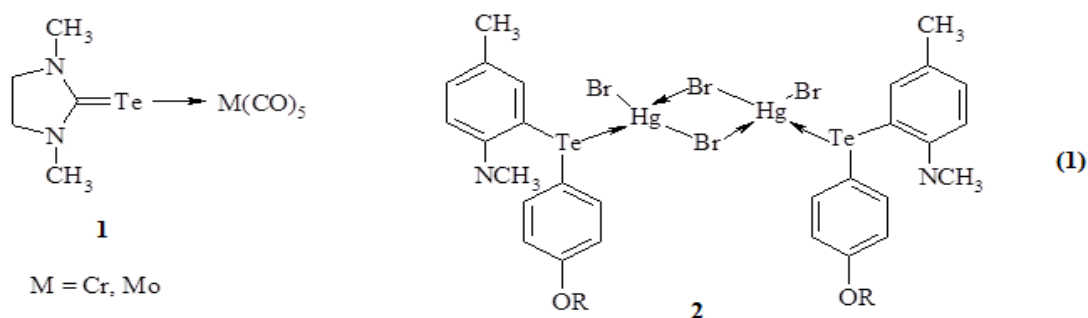
Первый, из указанных типов, комплексов – МК теллуразотсодержащих лигандов представляет особый интерес в связи с возможностью рассмотрения на их основе проблемы конкурентной координации с использованием принципа «жестких» и «мягких» кислот и оснований (ЖМКО, Р.Пирсон) [9,10].

Второй тип – ВКС (металлохелаты) интересен для развития проблемы создания новых видов лигандных окружений [4,11].

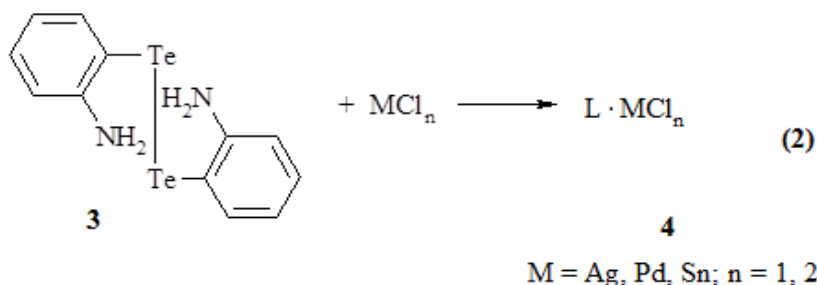
1.1. Металлокомплексы аминов

Этот тип лигандных систем, в зависимости от расположения N- и Te-донорных центров образует как молекулярные, так и хелатные комплексы. Действительно, в ранее опубликованных монографиях [9,10] показано, что в комплексах теллураминов с несклонным к хелатированию расположением донорных центров образуются моно-Te-координированные МК.

При этом «мягкие» кислоты $M(CO)_5$ и $HgBr_2$ в согласии с принципом ЖМКО связаны с «мягким» атомом теллура [4,11].



При хелатообразующем расположении N- и Te-атомы на основе теллурсодержащих аминов нами получены (2) металлоциклические структуры.



В ИК-спектрах комплексов аминов **3** состава $L \cdot MCl_4$ ($L = 3$) (табл. 1) наблюдается существенное понижение частот валентных колебаний первичной аминогруппы по сравнению с положением ν_{NH_2} бис-(*o*-аминофенил)дителлурида: на 230 см^{-1} в комплексе $SnCl_4$, 200 см^{-1} - $PdCl_2$ и 140 см^{-1} - $AgNO_3$. Этот результат - отсутствие в ИК-спектрах полос поглощения свободных NH_2 -групп в сочетании с данными элементного анализа табл. 1 свидетельствуют, что рассматриваемые комплексы имеют дили или олигомерное строение. Последние типы формирования комплексов обусловлены межмолекулярной координацией за счет атомов азота свободных NH_2 -групп при $M = Te$ («мягкие» Ag^+ , Pd^{2+}) или координации теллуродонорных центров в случае $M-N$ («жесткие» Sn^{4+}) металlosвязывания.

Таблица 1 -Комплексные соединения **4** бис (аминофенил) дителлурида **3**

Лиганд L	Состав компл.	Цвет	Т.пл. °C, разл.	Данные ИК спектров, N (NH_2), cm^{-1}	Найдено, %		Бруто- формула	Вычисле- но, %	
					C	H		C	H
L-3	$SnCl_4 \cdot L$	светл.- кор.	60-63 разл.	3080- 3170(3310- 3320, 3400)	20,63	2,56	$C_{12}H_{12}N_2Te_2 \cdot$ $SnCl_4$	20,58	1,71
L-3	$AgNO_3 \cdot L$	красн. -кор.	99-102 разл.	3260-3170, 3340, (3300-3320, 3400)	24,25	2,4	$C_{12}H_{12}N_2Te_2 \cdot$ $AgNO_3$	23,64	1,9
L-3	$PdCl_2 \cdot L$	кор.	155- 158 разл.	3200-3000, (3110-3320, 3400)	24,17	2,3	$C_{12}H_{12}N_2Te_2 \cdot$ $PdCl_2$	23,3 5	1,94

1.2 Металлокомплексы азометинов

Координационные соединения азометинов являются одним из самых распространенных классов металлокомплексов [1,2,11,12,13]. Однако среди представленных в этих публикациях координационных соединений шиффовых оснований комплексы теллурсодержащих лигандов представлены ограниченным числом примеров. Поэтому полученные нами результаты имеют принципиальное значение для развития координационной химии азометиновых лигандов.

В качестве «жестко» (N-донорный центр) – «мягкой» (Te-атом) лигирующей системы был использован полученный нами при взаимодействии 2,2'-диаминодифенилдителлурида с бензальдегидами и его замещенными бис-азометин **6** (3).

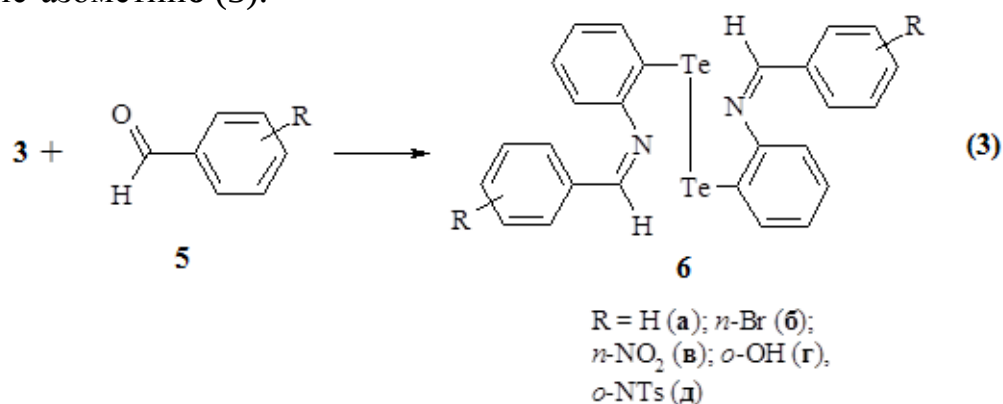


Таблица 2 - Азометины бис (*o*-аминофенил) дителлурида **6**

Соед.	R	Выход, %	Цвет	Т.пл., °С	ИК, $\nu_{C=N}$, см^{-1}	Найдено, %		Формула	Вычислено, %	
						C	H		C	H
6а	H	92	желт.	208-209	1625	51,07	2,42	C ₂₆ H ₂₀ N ₂ Te ₂	50,71	3,25
6б	<i>n</i> -Br	95	желт.	193-195	1620	39,98	2,05	C ₂₆ H ₁₈ N ₂ Te ₂ Br ₂	40,35	2,32
6в	<i>n</i> -NO ₂	93	оранж.-крас.	243-245	1629	44,50	2,72	C ₂₆ H ₁₈ N ₄ O ₄ Te ₂	44,24	2,55
6г	<i>o</i> -OH	78	оранж.	165-167	1610	48,01	2,95	C ₂₆ H ₂₀ N ₂ O ₂ Te ₂	48,20	3,09
6д	<i>o</i> -NTs	45	желт.	164-167	1625	41,84	4,35	C ₄₀ H ₃₄ N ₄ O ₄ S ₂	41,52	4,23

Образование азометинов из аминов подтверждено данными элементного анализа, наличием в его ИК спектрах интенсивной (C=N) полосы поглощения (1610-1630 см^{-1}) и отсутствием частот валентных колебаний первичной NH₂-группы **3** (область 3300-3400 см^{-1}). Строение бисазометина **6г** доказано методом РСА (рис. 1) и данными ЯМР ¹H (рис. 2,3).

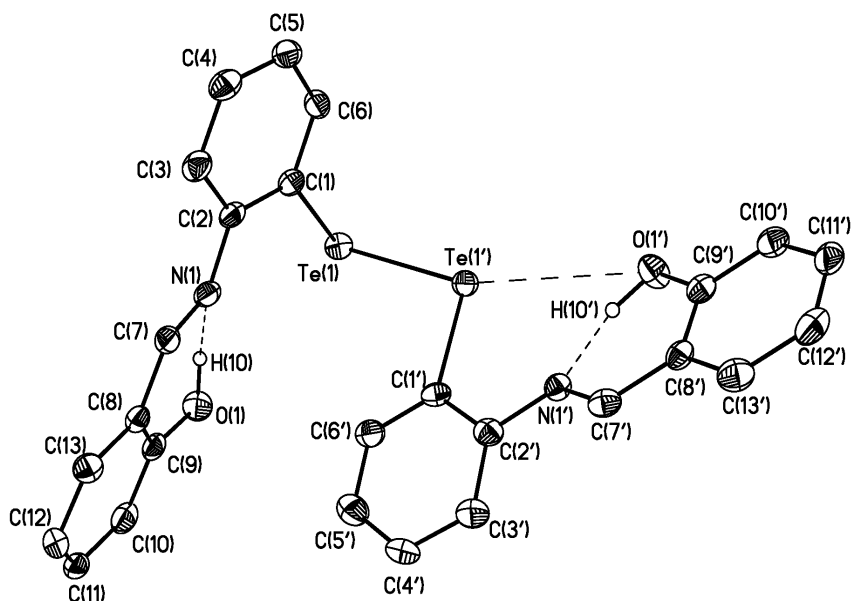


Рисунок 1 - Структура бис[*o*-(*o*-оксибензилиденаминофенил)] дителлурида **6**

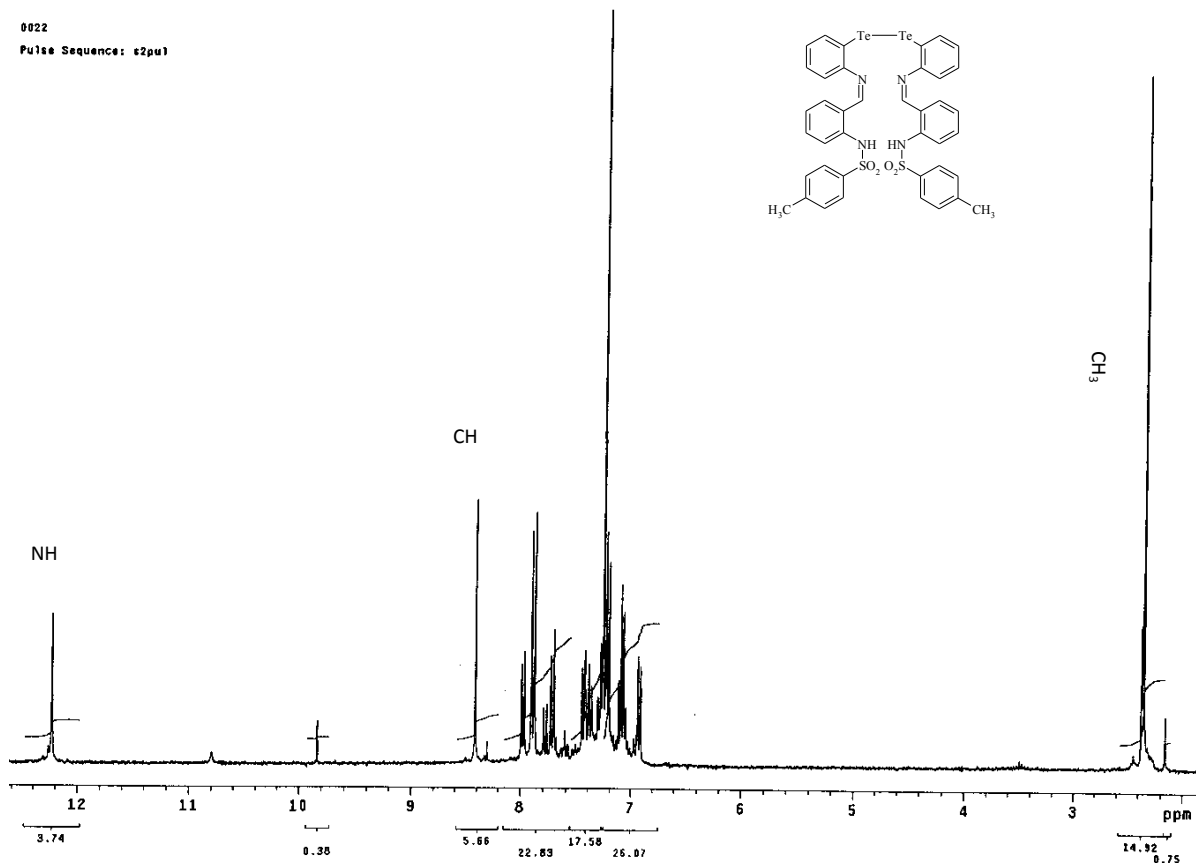


Рисунок 2 - ЯМР ^1H бис[*o*-(*o*-окситозилиденаминофенил)] дителлурида **6д**

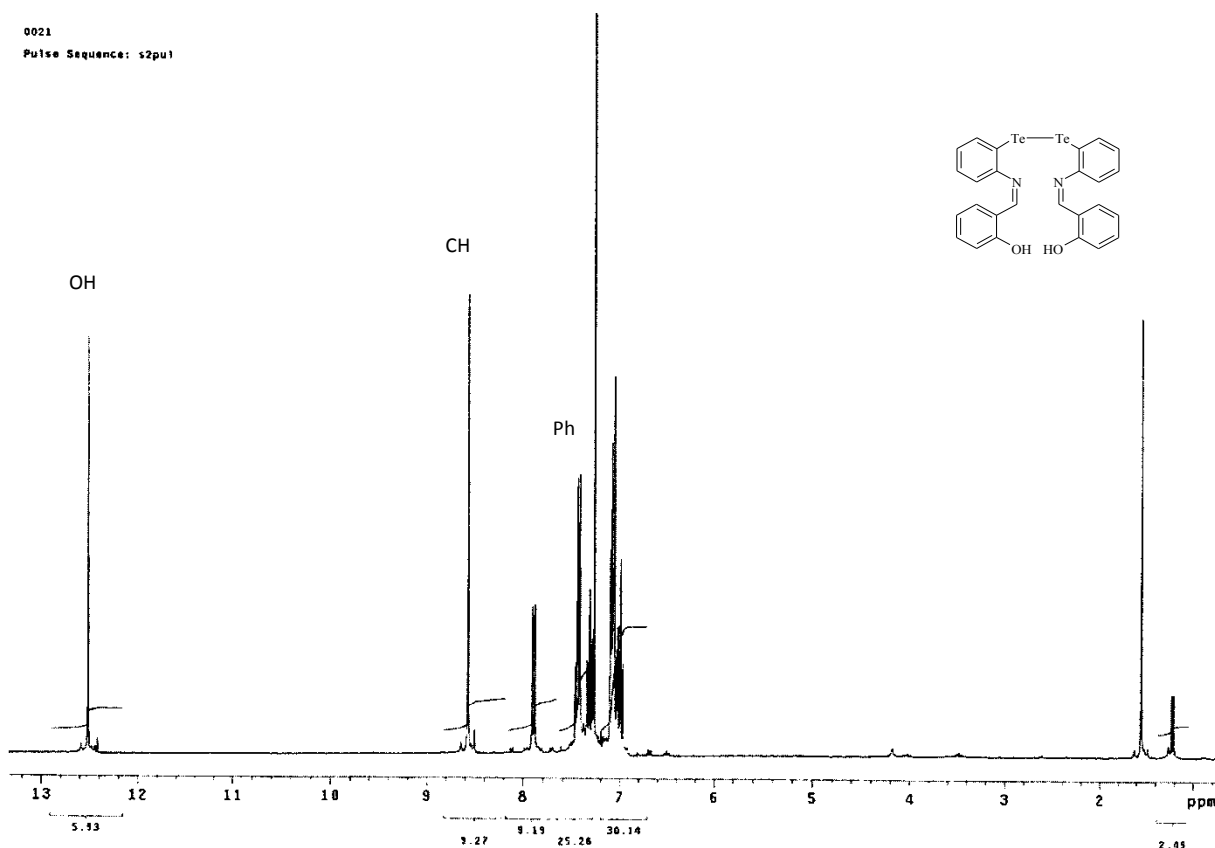
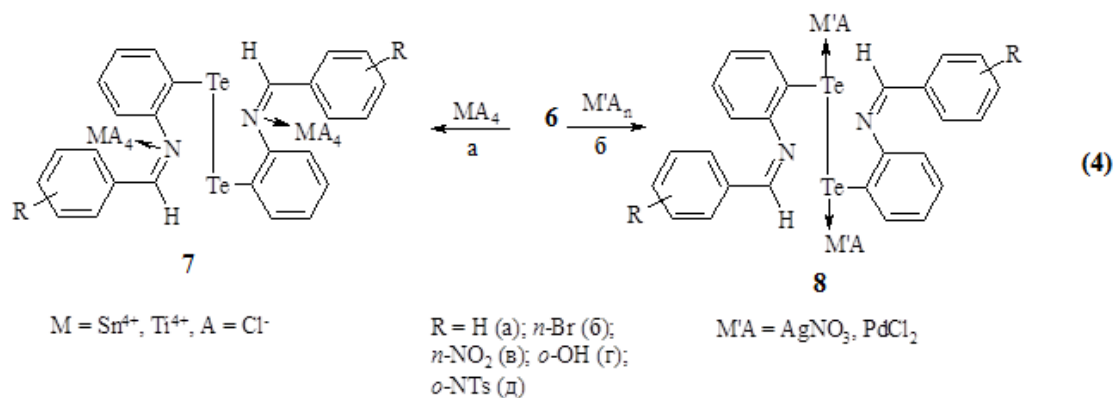


Рисунок 3 - ЯМР ^1H бис[*o*-(*o*-оксибензилиденаминофенил)]дителлурида **6г**

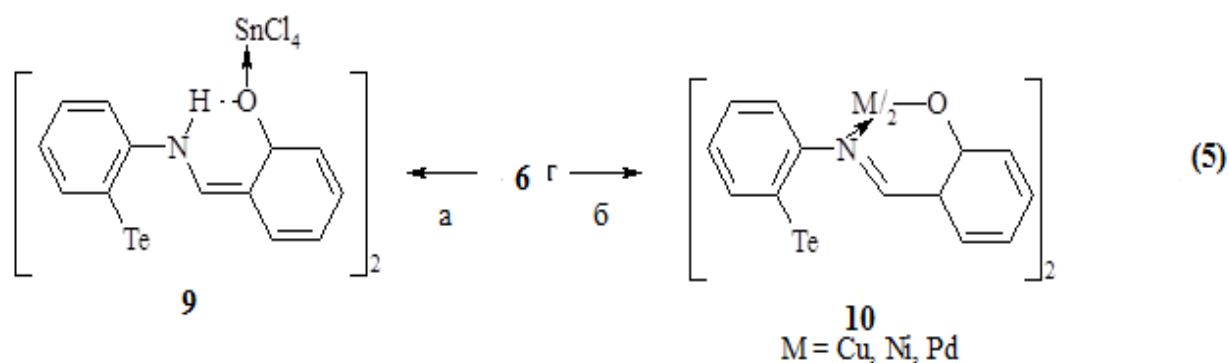
В отличие от комплексов бис(аминофенил)дителлурида **3** полученные комплексные соединения азометинов (**7**, **8**; табл. 3) имеют состав $\text{L } 2\text{MA}_n$, что указывает на отсутствие хелатирования.



В ИК-спектрах наблюдается как повышение (SnCl_4 , TiCl_4), так и понижение (PdCl_2 , AgNO_3) частот валентных колебаний азометинового поглощения (табл. 3, соед. **7 а-г**) по сравнению с положением полос в спектрах исходных азометинов. Учитывая, что образование молекулярных комплексов **7** с азометинами обычно сопровождается для **7** повышением, а для хелатных **8** - понижением указанных частот, можно сделать заключе-

ние о координации «жестких» кислот Пирсона (SnCl_4 , TiCl_4) по N- **7**, а «мягких» (PdCl_2 и AgNO_3) по N- и Te-донорным центрам **8** теллурсодержащих азометинов **6**. В пользу высказанного соображения свидетельствует тот факт, что комплексное соединение нитрата серебра с бензальанилином выделить не удалось, т.е. наличие донорного атома теллура становится в этом случае необходимым условием успешного протекания реакции с AgNO_3 (табл. 3) Это объяснение согласуется и с концепцией конкурентной координации, развиваемой с учетом принципа ЖМКО.

Лиганд **6** в зависимости от природы льюисовской кислоты и условий реакции **5** образует два типа комплексов: с хлоридами олова и палладия в бензоле и нитратом серебра в смеси ацетонитрил-бензол - молекулярные аддукты состава $2\text{MA}_n \cdot \text{L}$ (**5a**) с сохранением лигандной системы **9** (табл. 3, соед. **10**), а с ацетатами меди, никеля и палладия (**5б**) – внутрикомплексные соединения 10rML_2 .



В ИК спектрах молекулярных комплексов $9 \cdot \text{SnCl}_4$ наблюдается понижение частот валентных колебаний карбонильного поглощения, которое по аналогии с данными приведенными в обзоре [12] может быть обусловлено координацией металла по атому кислорода C=O группы (структура **9**). Такой способ координации в комплексах *o*-гидроксиазометинов доказан методом РСА [12].

Вместе с тем, судя по поведению частот азометинового поглощения лигандов **6 г** (табл. 2) и комплексов этой лигатирующей системы с «мягкими» кислотами (PdCl_2 , AgNO_3 ; соединение **8a**, табл. 3), металл может быть связан с атомом теллура: положение $\nu_{\text{C=N}}$ практически не изменяется.

Для внутрикомплексных соединений характерно незначительное понижение частот валентных колебаний C=N-группы по сравнению с положением азометинового поглощения ($1610\text{--}1630 \text{ см}^{-1}$) в спектре соединения **10г** (табл. 3).

Величины эффективных магнитных моментов для медного ($\mu_{\text{эфф.}} = 1,89$ МБ) и никелевого ($\mu_{\text{эфф.}} = 3,45$ МБ) комплексов указывают на моноядерность [14] описываемых комплексов **10** ($\text{M} = \text{Cu}^{2+}$, Ni^{2+}) [15].

Таблица 3 - Комплексы бис (азометинов) диаминофенилдителлуридов 7-10

Соед.	Состав	Цвет	Т.пл., °С, разл.	ИК, $\nu_{C=N}$, см^{-1}	Найдено, %		Формула	Вычислено, %	
					С	Н		С	Н
7a	2TiCl ₄ ·L	коричн.	95-96	1652	32,25	3,35	C ₂₆ H ₂₀ N ₂ Te ₂ TiCl ₄	31,37	2,01
7a	2SnCl ₄ ·L	коричн.	110-112 разл.	1648	28,39	2,16	C ₂₆ H ₂₀ N ₂ Te ₂ ·2SnCl ₄	27,46	1,76
8a	2PdCl ₂ ·L	красн.-кор.	215-217 пл. с разл.	1613	32,25	2,08	C ₂₆ H ₂₀ N ₂ Te ₂ ·2PdCl ₂	32,16	2,06
8a	2AgNO ₃ ·L	св.-желт.	157-160 пл. с разл.	1625	31,63	2,67	C ₂₆ H ₂₀ N ₂ Te ₂ ·2AgNO ₃	32,67	2,09
7б	2SnCl ₄ L	красн.-кор.	136-138 разл.	1643	24,69	2,01	C ₂₆ H ₁₈ N ₂ Br ₂ Te ₂ ·2SnCl ₄	24,11	1,39
7б	2PdCl ₂ L	темно-крас.	243-244	1611	28,18	1,61	C ₂₆ H ₁₈ N ₂ Br ₂ Te ₂ ·2PdCl ₂	27,66	1,59
7в	2SnCl ₄ L	коричн.	80-83 разл.	1645	26,35	2,04	C ₂₆ H ₁₈ N ₄ O ₄ Te ₂ ·2SnCl ₄	25,45	1,47
7в	2PdCl ₂ L	красн.-кор.	226-229 пл. с разл.	1620	29,06	1,25	C ₂₆ H ₁₈ N ₄ O ₄ Te ₂ · 2PdCl ₂	29,43	1,69
9г	2SnCl ₄ L	оранж.	167-170 пл. с разл.	1608	27,55	2,03	C ₂₆ H ₂₀ N ₂ O ₂ Te ₂ · 2SnCl ₄	26,71	1,54
9г	2PdCl ₂ L	коричн.	193-195	1610	31,83	1,97	C ₂₆ H ₂₀ N ₂ O ₂ Te ₂ · 2PdCl ₂	31,14	1,79
9г	2AgNO ₃ ·L	желт.	187-190 разл.	1612	32,15	1,64	C ₂₆ H ₂₀ N ₂ O ₂ Te ₂ · 2AgNO ₃	31,62	2,03
10г	Pd(L-2H)	красн.	298-300	1605	40,91	2,51	C ₂₆ H ₂₀ N ₂ O ₂ Te ₂ Pd	41,52	2,39
10г	Cu(L-2H)	коричн.	257-259	1605	44,95	2,53	C ₂₆ H ₂₀ N ₂ O ₂ Te ₂ Cu	44,02	2,53
10г	Ni(L-2H)	коричн.	273-276	1605	43,48	2,52	C ₂₆ H ₂₀ N ₂ O ₂ Te ₂ Ni	44,32	2,55

В ЭПР-спектре медного комплекса наблюдается интенсивный узкий сигнал анизотропного характера с g-факторами, лежащими в пределах 2,05-2,13, что также позволяет приписать медному комплексу моноядерное строение с одним неспаренным электроном.

Обращает на себя внимание тот факт, что в отличие от плоского диамагнитного никелевого комплекса салицилальанилина [15], никелевый хелат азометинаб (табл. 3, соед. **10г**) является парамагнитным по данным ЭПР. Этот результат может быть связан с реализацией тетраэдрической или октаэдрической конфигурации. При этом в последнем случае достройка до октаэдра возможна с участием атомов теллура или кислорода.

В результате проведенных исследований получены металлокомплексы в которых сигнал валентных колебаний аминогруппы существенно понижается в сравнении с исходным 2,2'-диаминодифенилдителлуридом. При получении азометинов в ИК спектрах синтезированных соединений отсутствуют полосы поглощения характерные для аминогруппы, но появляются интенсивные полосы, характерные для $-CH=N-$, что в целом доказывает наряду с данным ЯМР1Н спектроскопии и РСА структуры синтезированных соединений.

Библиографический список:

1. Comprehensive Coordination Chemistry II / Eds. McCleverty J.A., Meyer T.J. – Amsterdam-Oxford, New York, San Diego: Elsevier-Pergamon Press. - 2003. - V. 1-10. – 8419 p.
2. Скопенко В.В., Цивадзе А.Ю., Савранский Л.И., Гарновский А.Д. Координационная химия. - Москва: Академкнига. - 2007. – 487 с.
3. Gisling H.J. In “The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds” // Eds. Pataj S., Rappoport Z. - New York: J.Wiley. - 1986. - V. 1. - 679 p.
4. Гарновский А.Д., Садименко А.П., Осипов О.А., Цинцадзе Г.В. Жестко-мягкие взаимодействия в координационной химии. - Изд. Ростовского университета. - 1986. – 272 с.
5. Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И., Григорьев А.Н., Цивадзе А.Ю. Неорганическая химии. М.: Химия. - 2001. – Кн. 1. – 471 с. – Кн. 2. – 383 с.
6. Шрайвер Д., Эткинс П. Неорганическая химия. М: Мир. - 2004. - Т.1. – 679 с. – Т. 2. – 486 с.
7. Гарновский А.Д. Лиганды и классификация комплексных соединений // Известия ВУЗов. Хим. и хим. техн.. - 1987. - Т. 30. - № 10. - С. 3-16.
8. Гарновский А.Д. Лиганды и формирование металлокомплексов // Коорд. химия. – 1988. – Т. 14. - № 5. – С. 579-599.
9. Гарновский А.Д., Васильченко И.С., Гарновский Д.А. Современные аспекты синтеза металлокомплексов. Основные лиганды и методы. - Ростов-на-Дону: Изд. ЛаПО. - 2000. - 354 с.
10. Synthetic Coordination and Organometallic Chemistry / Eds. Garnovskii A.D., Kharisov B.I. - New York-Basel: Marcel Dekker. - 2003. – 513 p.
11. Holm R.H., O'Connor M.J. The Stereochemistry of bis-chelate metal (II) Complexes // Progr. Inorg.Chem. – 1971. – V. 14. - N 2. – P. 241-401.
12. Гарновский А.Д., Васильченко И.С. Рациональный дизайн координационных соединений металлов с азометиновыми лигандами // Усп. хим. - 2002. - Т. 71. -№ 11. - С. 1064-1089.
13. Vigato P., Tamburini S., Bertolo L. The Development of Compartmental Macrocyclic Schiff Bases and Related Polyamine derivatives // Coord. Chem. Rev. - 2007. - V. 251. - P. 1311-1492.
14. Калинин В.Т., Ракитин Ю.В. Введение в магнетохимию. Методы статистической восприимчивости. М.: Наука, 1980. - 302 с.
15. Ларин Г.М. Взаимное влияние металлов и лигандов в координационных соединениях // Коорд. хим. - 1993. - Т. 19. - № 5. - С. 335-357.