

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ОКСО- И ДИОКСОХЛОРИДОВ МОЛИБДЕНА (6+) И ВОЛЬФРАМА (6+) С ПРОИЗВОДНЫМИ 8-ОКСИХИНОЛИНА

Бондаренко М.Б., Абраменко В.Л.

Восточноукраинский национальный университет имени Владимира Даля
ksg@lep.lg.ua

Многочисленные исследования комплексообразования солей переходных металлов MeX_n с прототропными лигандами (HL), содержащими “кислый” атом водорода, -

о-оксиазометинами, гидразонами, β -дикетонами, енаминами и т.п. – показали, что в зависимости от условий синтеза, природы акцепторов и лигандов образуются комплексы молекулярного $[MX_n \cdot mHL]$ (МК) или внутрикмоплексного типа $[ML_m]$ (ВКС).

8-Оксихинолин (оксин), подобно о-оксиазометинам и их структурным аналогам, содержит хелатирующую группировку $=N-C(=)-C(OH)-$, включающую, наряду с двумя донорными N- и O-атомами, подвижный («кислый») атом водорода гидроксогруппы, что также позволяет получать на его основе комплексные соединения обоих типов – МК и ВКС. Однако в литературе описаны лишь оксохиноляты диоксомолибдена (6+) и диоксовольфрама(6+).

В настоящем сообщении представлены результаты детального исследования комплексообразования в среде неводных растворителей оксотетрахлоридов $MOCl_4$ и диоксодихлоридов MO_2Cl_2 (M= Mo, W) с 8-оксихинолином и его галогенпроизводными (HOx). Установлено, что определяющую роль на образование комплексов определенного типа – МК или ВКС- играет природа растворителя и условия синтеза. Так, молекулярные комплексы оксотетрахлоридов молибдена (6+) и вольфрама (6+) могут быть получены лишь в среде абсолютированных хлоралканов (CCl_4 , хлороформ, дихлорэтан) при комнатной температуре. В более жестких условиях (кипячение в бензоле или ацетонитриле) образуются ВКС $[MOCl_3(Ox)]$.

Диоксодихлориды MO_2Cl_2 взаимодействуют с оксинами в среде апротонных растворителей с образованием МК разного состава в зависимости от соотношения реагирующих компонентов – от 1:1 до 1:4. При смешивании компонентов вначале образуется аддукт $[MO_2Cl_2 \cdot 2HOx]$ кирпично-красного цвета, который при дальнейшем перемешивании в течение часа переходит в комплекс $[MO_2Cl_2 \cdot HOx]$ (черного цвета) или $[MO_2Cl_2 \cdot 4 HOx]$ (желтого цвета). Возможное строение выделенных комплексов обсуждается на основании данных элементного анализа, кондуктометрии и ИК спектроскопии.

Изучена термостабильность полученных соединений. При нагревании аддуктов состава 1:1 и 1:2 происходит термическая деструкция органической части комплекса с последующим образованием при 400-450°C оксидов MO_3 . Термолиз аддуктов состава 1:4 в изотермическом режиме в вакууме приводит к образованию ВКС $[MO_2L_2]$ и элиминированию хлороводорода. Термостабильность комплексов вольфрама выше аналогичных комплексов молибдена. Обработка МК спиртами или водно-ацетоновой смесью также сопровождается внутримолекулярной перестройкой с элиминированием HCl и образованием ВКС.

ВИВЧЕННЯ ДОНОРНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НОВИХ ЛІГАНДІВ ОКСИМНО-АМІДНОГО ТИПУ

Бувайло А.І.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
crimea@univ.kiev.ua

Вивчення тетрадентатних лігандів оксимно-амідного типу приваблює інтерес у зв'язку з можливістю застосування таких сполук у синтезах моно- та поліядерних комплексів з ефективною стабілізацією високовалентних станів перехідних металів (Fe(IV), Cu(III), Ni(III)) та для моделювання деяких каталітичних процесів за участю цих іонів.

Шляхом конденсації 1,5-діамінопентану та 1,6-діаміногексану з етиловим естером 2-оксимінопропіонової кислоти одержано два нових ліганди: N,N'-біс(2-оксиміно-