

УДК 541.486+546.97+547.7/8

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РОДИЯ (III)
С БУТЕНОЛИДАМИ

С. Н. САРКИСЯН, А. А. АВETИСЯН и Л. И. САГРАДЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 15 VII 1977

Способность родия (III) к комплексообразованию широко известна [1—3]. В ряде работ отмечена возможность координации Rh (III) с лигандами через атомы фосфора [4], серы, азота и кислорода [5]. Интересно было проследить за способностью родия образовывать комплексы с бутенолидами.

При выборе оптимальных условий получения комплексных соединений родия (III) с бутенолидами было установлено, что реакции $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ с бутенолидами I и II с заметной скоростью протекают лишь при нагревании и в присутствии хлорида калия.

Экспериментальная часть

Исходные вещества: α -карбэтокси- β,γ,γ -триметил- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -(I) и α -циано- β,γ,γ -триметил- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -(II) бутенолиды получались по методу [6] и [7]: хлористый родий—реактивный с содержанием родия 35,91%.

Синтез. $[Rh(C_{11}H_{16}O_4)_6]Cl_3 \cdot H_2O$ (III). К 0,31 г (0,001 моля) $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ в 30 мл воды добавляли 0,17 г KCl и 0,20 г (0,001 моля) бутенолида (I). Смесь нагревали до полного растворения лиганда, а затем кипятили 2,5 часа с обратным холодильником. Раствор упаривали на водяной бане до небольшого объема, оставляли на воздухе для кристаллизации, через несколько часов выпадали серые игольчатые кристаллы, которые отфильтровывали, промывали последовательно водой, спиртом и эфиром и сушили сначала на воздухе, а затем в сушильном шкафу при 125° до постоянного веса. Выход 45%, т. пл. 195—197°.

Вещество не растворяется в воде, спирте, бензоле, ацетоне, гексане, гептане, четыреххлористом углероде, не разлагается под действием минеральных кислот.

Из фильтрата спиртом высажено вещество бордового цвета, хорошо растворимое в воде, не растворимое в органических растворителях. По данным химического анализа, соединение отвечает составу K_3RhCl_6 .

Синтез $[Rh(C_8H_9O_2N)_6]Cl_3 \cdot H_2O$ (IV). К 0,75 г (0,0028 моля) $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ в 60 мл воды прибавляли 0,35 г KCl и 0,45 г (0,003 моля) бутенолида (II). Смесь нагревали. После нескольких минут кипения темно-бордовый раствор приобрел оранжевый оттенок. Раствор упаривали на водяной бане до небольшого объема, оставляли на воздухе для кристаллизации. Через несколько часов из раствора выпадали кремневые кристаллы. Выход 52% в пересчете на взятый бутенолид. Вещество не растворяется в воде и органических растворителях.

Из фильтрата вышеописанным способом высажены и идентифицированы кристаллы K_3RhCl_6 (табл. 1).

Обсуждение результатов

Полученные комплексы (III) и (IV) устойчивы к нагреванию до 250—280°. При температуре выше 160° оба комплекса теряют кристаллизационную воду.

Таблица 1

Соединение	Т. пл., °C	Найдено, %					Вычислено, %				
		H	C	Cl	H ₂ O	N	H	C	Cl	H ₂ O	N
III	195—197	7,07 6,98	51,93 52,60	6,81 7,05	1,50 1,93		6,16	53,06	7,13	1,20	
IV	114—115	5,21 5,08	51,60 49,92	9,02 9,00	2,16 1,88	7,08 7,85	4,94	50,81	9,30	1,68	7,41

Таблица 2

Соединение	Поглощение, $\nu, \text{см}^{-1}$				
	C=O лактона	C=O сложного эфира	двойная связь	C≡N	прочие частоты
I	1760	1640			
III	1745	1620			590, 625 1190, 1100, 1270
II	1790		1670—1650	2235—2240	
IV	1735		1670	2120	560, 600, 680 1060, 1290, 1610

В табл. 2 приведены волновые числа основных максимумов полос поглощения полученных соединений и исходных лигандов. ИК спектры поглощения получены на спектрофотометре UR-20.

Как видно из табл. 2 в результате комплексообразования имеются определенные изменения в области валентных колебаний обеих карбонильных групп бутенолида. Они понижены по сравнению с частотой поглощения карбонильных групп некоординированного бутенолида, последнее указывает на координацию центрального атома с лигандом че-

рез атомы кислорода [8,9]. Полосы поглощения в области 590 и 625 см^{-1} можно отнести к валентным колебаниям связи родий—кислород.

В ИК спектре комплекса (IV) наблюдается изменение в области полос поглощения, относящихся к $\nu_{\text{C=O}}$ лактоного кольца. Одновременно понижение $\nu_{\text{C=N}}$ в исходном лиганде может служить указанием на координацию лиганда II в комплексе как через нитрильную группу, так и через карбонильную группу. Судя по спектральным данным, двойная связь бутенолида не участвует в комплексообразовании.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Черняев, А. Г. Майорова, ЖНХ, 5, 1077 (1960).
2. F. P. Dwyer, P. S. Nyholm, J. Prac. Roy. Soc., 1948, 79.
3. С. Н. Саркисян, А. Д. Троицкая, Тр. КХТИ, 34, 53 (1965).
4. С. Н. Саркисян, А. Д. Троицкая, Р. Р. Шагидуллин, Тр. КХТИ, 34, 42 (1965).
5. И. Б. Барановский, М. А. Голубничая, Г. Я. Мазо, В. И. Нефедов, Я. В. Сальнь, Р. Н. Щелоков, ЖНХ, 21, 1085 (1976).
6. А. А. Аветисян, Ц. А. Мангасарян, Г. Е. Татевосян, С. Г. Мацоян, ЖОрХ, 6, 962 (1970).
7. А. А. Аветисян, Ц. М. Мангасарян, Г. С. Меликян, М. Т. Дангян, С. Г. Мацоян, ЖОрХ, 7, 962 (1971).
8. Л. А. Казыцина, Н. Б. Куплетская, Применение УФ. ИК и ЯМР спектроскопии в органической химии, Изд. МГУ, М., 1968.
9. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, Изд. «Мир», М., 1965.