

ЛИТЕРАТУРА

1. Химические реакции полимеров/Под ред. Раговина З. А.—М., Мир, 1967, т. 1, с. 136.
2. Авт. свид. 597687 (1977), СССР/Петросян В. А., Кроян С. А., Горбулева Е. А., Аракелян С. К., Лакриц Л. М., Мовсисян Г. В.—Бюлл. изобр. № 10 1973.
3. Ritchie C. D., Skinner G. A., Bidding V. G.—J. Am. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 269.
4. Лабораторная техника органической химии. М., Мир, 1966, с. 592.
5. Pat. 3714215 (1973), USA /Roocker A. De., Radzizky P.—Bull. Soc. Chem. Belge, 1971, v. 79, p. 531.
6. Беллами Л.—Инфракрасные спектры сложных молекул. М., ИЛ, 1963, с. 386; Аналитическая химия полимеров. М., Мир, 1965, с. 270; Применение спектроскопии в химии. М., ИЛ, 1959, с. 448.
7. Highresolution NMR spectra catalog. Varian Associates, 1962, v. 1, p. 66; v. 2, p. 43.
8. Робертс Дж., Касерио М.—Основы органической химии. М., Мир, 1978, т. 2, с. 71.

Армянский химический журнал, т. 41, № 6, стр. 365—369 (1988 г.)

УДК 543.44+547.979

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИЗОНИТРИЛЬНЫЕ ЭКСТРАКОМПЛЕКСЫ СО-ПОРФИРИНОВ

Т. С. КУРТИКЯН и Г. А. ЖАМКОЧЯН

АФ ВНИИ ИРЕА «РЕАХРОМ», Ереван

Поступило 4 IX 1986

Методом ИК спектроскопии показано образование при низких температурах изонитрильных комплексов 5, 10, 15, 20-тетрафенилпорфирилата кобальта и 5, 10, 15, 20-тетра(4'-метоксибензил)порфирилата кобальта.

Рис. 1, библиографические ссылки 14.

Биологическое и каталитическое значения порфиринов обусловлены в первую очередь способностью центрального атома металла к дополнительной координации лигандов различной природы [1]. В последние годы особое внимание исследователей привлекли порфирины Со (II) и в связи с их способностью обратимо присоединять молекулярный кислород. Эти экстракомплексы исследованы широким набором физических методов, начиная от рентгеноструктурного анализа и кончая электронной, ЭПР и колебательной спектроскопией [2]. Сочетание метода матричной изоляции с методами ИК спектроскопии и резонансного комбинационного рассеяния [3] оказалось наиболее информативным при выяснении строения и окислительного состояния кислорода в образующемся комплексе [4]. В той же работе [4] исследовалась возможность экстраординации кобальтпорфирином таких лигандов, как СО и NO.

Ранее нами было показано [5, 6], что метод матричной изоляции может быть успешно применен не только для исследования комплексобразования с атомом металла небольших молекул типа СО, NO, N₂, O₂, но и с типичными для металлорганической химии лигандами, в

большинстве своем представляющими собой более крупные молекулы. В настоящей работе получены спектральные доказательства существования при низких температурах экстракомплексов 5, 10, 15, 20-тетрафенилпорфириinato кобальта (Со ТФП) и 5, 10, 15, 20-тетра(4'-метоксифенил)порфириinato кобальта (Со ТМФП) с изонитрильным лигандом, устойчивые экстракомплексы которого в литературе не описаны.

Экспериментальная часть

СоТФП и СоТМФП синтезировали согласно [7] и далее очищали пропусканием их через колонку с окисью алюминия II степени активности (по Брокману). Сравнение молярных коэффициентов экстинкции электронных полос поглощения с литературными данными свидетельствовало о высокой чистоте соединений. Метилизонитрил CH_3NC синтезировали согласно [8]. Чистота соединения, согласно данным ГЖХ, не менее 98,5%.

Образцы для исследований получали путем совместной конденсации в высоком вакууме (10^{-5} Torr) паров сублимированного порфирина и метилизонитрила на подложку из CsJ, охлаждаемую жидким азотом, внутри вакуумного оптического кристата, позволяющего съемку ИК спектров. Порфирины сублимировали из резистивно нагреваемой ячейки Кнудсена, изготовленной из нержавеющей стали, температуру которой в процессе напыления поддерживали постоянной (523 К) с помощью блока регулировки и контроля температуры КПП-1. Осаждение CH_3NC вели из резервуара через вентиль тонкой регулировки. Скорость подачи лиганда контролировалась вакуумной термодарной лампой, расположенной на выходе вентиля.

ИК спектры соконденсатов снимали на спектрофотометре UR-20, электронные спектры поглощения в хлороформе—на приборе «Specord UV-Vis».

Результаты и их обсуждение

ИК спектр пленки СоТФП, подтверждающий отсутствие в процессе сублимации деструкционных процессов, полностью совпал со спектром, приведенным в [4], с одним отличием. В спектре пленки [4] при 1100 см^{-1} присутствует полоса, отсутствующая как в спектре СоТФП, изолированного в матрице, так и в спектре, снятом в виде таблетки с КВг. Наши спектры, полученные от пленки, не проявили в спектрах этой полосы, присутствие которой в [4] является, по-видимому, экспериментальным артефактом.

ИК спектр CH_3NC при $T=80 \text{ К}$, приведенный на рис. а, в области валентных колебаний ν_{NC} содержит три полосы поглощения. Полоса при 2131 см^{-1} представляет собой $\nu_{\text{N}=\text{C}}$, полоса при 2168 см^{-1} — $\nu_{\text{N}-\text{C}}$. Высокочастотная полоса при 2189 см^{-1} , как показали специальные исследования, связана с молекулами CH_3NC , координированными со следовыми количествами влаги. Такая координация при низких температурах известна для СО [9], однако в случае изонитрилов в ли-

температуре не описана и будет предметом отдельного сообщения. ИК спектр сокоиденсата $\text{CoTФП} + \text{CH}_3\text{NC}$, приведенный на рис. 6, содержит полосу неправильной формы с максимумом при 2247 см^{-1} , отсутствующую как в спектре CH_3NC , так и в спектре CoTФП . Полученные спектральные данные говорят об образовании комплекса CH_3NC с CoTФП , при этом полоса 2247 см^{-1} должна быть отнесена к ν_{NC} молекул изонитрила, координированных с центральным атомом металла порфирина. Аналогичная картина была обнаружена в экспериментах с CoTMФП .

Порфирины Co способны экстраординировать как одну, так и две молекулы лиганда в пятом и шестом координационном положении. Так, с молекулой кислорода они образуют только монолигандный экстракомплекс $\text{CoTФП} \cdot \text{O}_2$, тогда как с CO известны как монолигандный, так и билигандный комплексы $\text{CoTФП} \cdot (\text{CO})_n$, $n = 1, 2$ [4]. При этом частоты валентных колебаний примыкающей к атому металла химической связи в моно- и дикомплексах обычно отличаются. Неправильная форма дополнительной полосы, обладающей к тому же значительной полушириной 20 см^{-1} , говорит о ее сложном происхождении. Температурный отжиг образца до 150 K приводит к спектру *B*, в котором более четко просматривается плечо при 2467 см^{-1} , тем самым указывая на присутствие в этой области спектра двух накладывающихся друг на друга полос поглощения. Это может быть свидетельством образования как моно-, так и диизонитрильных экстракомплексов $\text{CoTФП}(\text{CH}_3\text{NC})_n$, $n = 1, 2$, обладающих

различной температурной стабильностью, что проявляется в зависимости относительной интенсивности этих полос от экспериментальных условий. Однозначное отнесение полос к моно- и дикомплексам требует экспериментов с матричным разбавлением, однако исходя из теоретических соображений, излагаемых ниже, вероятнее всего, к монокомплексу следует отнести низкочастотную полосу при 2247 см^{-1} .

Согласно сложившейся точке зрения [10], при координации изонитрила с металлом неподеленная пара электронов, занимающая высшую заполненную молекулярную орбиталь и располагающаяся в основном на атоме углерода [11], образует с металлом донорно-акцепторную связь σ -типа. Если металл обладает d -орбиталями, способными перекрываться с низколежащими орбиталями изонитрила, то фор-

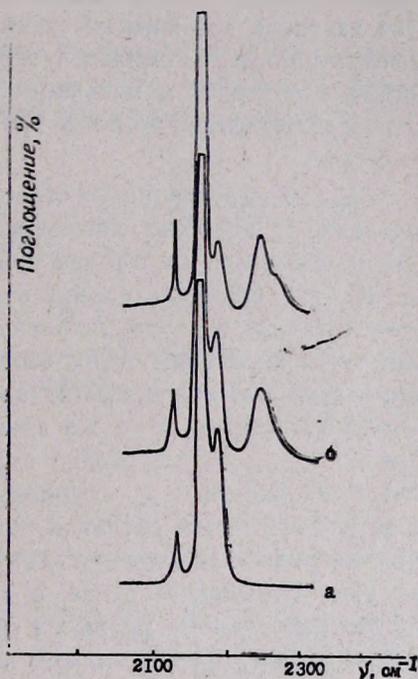


Рис. Спектры ИК поглощения в области валентных колебаний ν_{NC} при $T = 80 \text{ K}$: а. CH_3NC , б. $\text{CoTФП} + \text{CH}_3\text{NC}$, в. б. после отжига при $T = 150 \text{ K}$.

мируется также дативный π -тип связи. Образование последней сопровождается понижением порядка связи $N\equiv C$, а следовательно, понижением ее силового коэффициента и соответственно частоты валентных колебаний ν_{NC} . Когда же связь носит преимущественно донорно-акцепторный характер, как это имеет место в комплексах с катионами металлов, частоты валентных колебаний ν_{NC} по сравнению с ν_{NC}^* свободного изонитрила возрастают. Полученные нами данные, показывающие рост ν_{NC} на $\sim 70 \text{ см}^{-1}$, говорят о том, что связь изонитрила с порфирином носит в основном донорно-акцепторный характер. Слабое участие дативной компоненты связи будет еще более ослаблено в случае диизонитрильного комплекса порфирина, поскольку конкуренция двух лигандов приведет к меньшему переносу заряда с атома металла на π^* -разрыхляющую орбиталь CH_3NC и тем самым к более высоким значениям ν_{NC} .

Сходство электронного строения CH_3NC и CO [12] определяет их поведение в качестве лигандов в комплексах. Изонитрильные комплексы переходных металлов проявляют много общего с карбонильными. В этой связи интересно сопоставить данные, полученные нами, с результатами по координированной с $CoTФП$ окисью углерода. Сходство тут проявляется в их способности к низкотемпературной координации, а также в существовании экстракомплексов двух стехиометрических составов. В то же время характер химической связи в них, судя по $\lambda_{NC(CO)}$, существенно отличается. Координация CO сопровождается понижением ν_{CO} примерно на 50 см^{-1} , указывая тем самым на заметное участие дативной компоненты связи. В случае изонитрильного лиганда наблюдается заметный рост ν_{NC} , свидетельствующий, как уже указывалось выше, о донорно-акцепторном характере связи. Полученные данные являются свидетельством более сильных π -акцепторных свойств карбонильного лиганда по сравнению с изонитрильным, что находится в согласии со сложившимися представлениями о координационных свойствах этих лигандов [8, 5].

Представляет интерес на примере изонитрильного лиганда проследить за влиянием четырех метокси-групп на координирующую способность кобальта при переходе от $CoTФП$ к $CoTMФП$. Такое сопоставление вызывает также дополнительный интерес в связи с тем, что авторы работы [13] при спектрофотометрическом изучении комплексообразования $CoTФП$ и $CoTMФП$ с диметилсульфоксидом в растворе CCl_4 обнаружили значительное уменьшение константы устойчивости, которое связали с ростом электронной плотности в макрокольце π на атоме кобальта вследствие большой электронной донорности метоксифенильной группы по сравнению с фенильной. Впоследствии те же авторы сочли этот вывод необоснованным вследствие того, что не были учтены стерический и сольватационный факторы [14]. Наши данные, которые в пределах точности воспроизведения волновых чисел ($\pm 1 \text{ см}^{-1}$) показывают одинаковость ν_{NC} координированного изонитрильного лиганда при переходе от $CoTФП$ к $CoTMФП$, также говорят в пользу необоснованности выводов работы [13]. В противном случае заметное изменение электронной плотности на атоме Co не мог-

լո не сказаться на характере химической связи металл-лиганд и соответственно на частоте ν_{NC} координированного изонитрильного лиганда.

Co-ՊՈՐՓԻՐԻՆՆԵՐԻ ԶԱՄՐՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԻԶՈՆԻՏՐԻԼԱՅԻՆ ԷՔՍՏՐԱԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԸ

Տ. Ս. ԿՈՒՐՏԻԿՅԱՆ Լ Փ. Հ. ԺԱՄԿՈՉՅԱՆ

Ի՛յ սպեկտրոսկոպիական եղանակով ցույց է տրված, որ Co-պորֆիրինների փոխազդեցությունը մեթիլիզոնիտրիլի հետ ցածր ջերմաստիճանների պայմաններում (80°K) հանգեցնում է էքստրակոմպլեքսների գոյացմանը:

LOW-TEMPERATURE ISOCYANIDE EXTRACOMPLEXES OF Co-PORPHYRINS

T. S. KURTIKIAN and G. H. ZHAMKOSHIAN

It has been detected by IR spectroscopy the formation at low temperatures of isocyanide complexes of 5,10,15,20-tetraphenyl/4'-methoxyphenyl/porphyrinato cobalt.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Березин Б. Д. — Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. Наука, М., 1978.
2. Jones R. D., Summerville D. A., Basolo F. — Chem. Rev., 1979, v. 79, p. 109.
3. Соловьев К. И., Гладков Л. Л., Старухин А. С., Шкирман С. Ф. — Спектроскопия порфиринов: колебательные состояния. Наука и техника. Минск, 1985, с. 112.
4. Kozaka M., Nakamoto K. — J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 2162.
5. Куртикян Т. С., Алексанян В. Т. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, т. 7, с. 1526.
6. Куртикян Т. С., Алексанян В. Т. — ДАН СССР, 1977, т. 236, с. 1371.
7. Ann Walker — J. Amer. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 4235.
8. Malatesta L., Bonati P. — Isocyanide complexes of metals, J. Wiley Ltd, 1969.
9. Dubost H., Aboiaf-Marquin A. — Chem. Phys. Lett., 1972, v. 17, p. 269.
10. Юрьева Л. П. — Сб. «Методы элементоорганической химии», Наука, 1975 г., с. 162.
11. Sargu A. C., Fenske A. F. — Inorg. Chem., 1972, v. 11, p. 3(21).
12. Cotton F. A., Wilkinson G. — Advances Inorganic Chemistry, N. Y., 1956, p. 744.
13. Койфман О. И., Королева Т. А., Березин Б. Д. — Труды ИХТИ, 1976, т. 20.
14. Березин Б. Д., Койфман О. И. — Усп. хим., 1980, т. 49, с.2389.