

КОМПЛЕКСОНЫ МЕТАЛЛОВ (Au^{3+} и Pd^{2+}) С СОЕДИНЕНИЯМИ
ПИРАЗОЛЬНОГО РЯДА

Г. В. АСРАТЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 28 X 2005

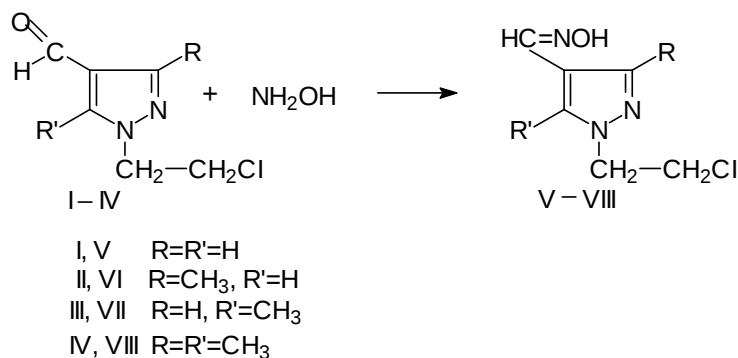
Разработан метод синтеза альдоксимпиразолов. Изучены комплексообразующие свойства полученных соединений с ионами металлов Au^{3+} , Pd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} . Показана возможность селективного разделения Au^{3+} и Pd^{2+} при использовании 0,1-1 М соляной кислоты, соответственно, и отделения их от Cu^{2+} и Ni^{2+} . Методом ИК спектроскопии установлено, что в комплексах металл координирует лиганд через атом N(2).

Табл. 4, библи. ссылок 9.

Комплексоны металлов – комплексы с органическими лигандами, представляют собой особый класс координационных соединений, с высокой прочностью и устойчивостью в водных средах. Значительный интерес представляют комплексоны ароматического ряда [1]. Наличием ароматической системы в комплексонах обусловлены относительная жесткость молекул, возможность регулирования основности донорных атомов путем введения в кольцо заместителей с различными мезомерными эффектами, замыкание хелатного цикла, непосредственно примыкающего к сопряженной системе.

Определенный интерес представляют комплексоны пиразольного ряда. В литературе имеются сведения об образовании прочных комплексных соединений тяжелых металлов с некоторыми представителями класса пиразолов и пиразолинов [2-3]. В работах [4,5] авторы показали, что 3(5)-метилпиразол и его N-замещенные производные являются хорошими экстрагентами для ионов Pt^{4+} , Au^{3+} , Pd^{2+} и Ag^{+} . Однако до настоящего времени выделение этих металлов из кислых растворов в виде комплексов не изучено. В данной работе приведены результаты исследований по образованию комплексонов Au^{3+} и Pd^{2+} с альдоксимпиразолами V-VIII и их разделению от ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} из солянокислых растворов.

Использованные лиганды V-VIII, не описанные в литературе, получали взаимодействием гидроксилamina с 1-(β-хлорэтил)-4-формилпиразолами по схеме:



Исследования показали, что лиганды не образуют комплексов с ионами Cu^{2+} Ni^{2+} , а концентрации ионов Au^{3+} и Pd^{2+} в водной фазе через 30 мин снижаются, т. е. происходит селективное разделение ионов Au^{3+} и Pd^{2+} от ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} . В табл. 3 приведены данные по комплексообразованию ионов Au^{3+} и Pd^{2+} в зависимости от концентрации соляной кислоты. Как видно из таблицы, при увеличении концентрации HCl ($C_{\text{HCl}}=0,1-1,0\text{M}$) в растворе монотонно уменьшаются концентрации ионов Au^{3+} и Pd^{2+} . При дальнейшем же увеличении концентрации HCl наблюдается обратная картина, из комплексов осаждается металл. Это означает, что в дальнейшем можно освободиться от лигандов с помощью сильноокислых растворов. При переходе $\text{V} < \text{VI} < \text{VII} < \text{VIII}$ ускоряется комплексообразование, т. к. электродонорные заместители (CH_3) увеличивают электронную плотность на атоме N (2).

Полученные комплексы представляют собой окрашенные порошки, устойчивые на воздухе. Данные элементного анализа и некоторые физико-химические свойства комплексов приведены в табл. 4. ИК спектры полученных комплексов показали, что поглощение ненасыщенного заместителя ($\text{CH}=\text{NOH}$) в исходных лигандах в области $1650-1620 \text{ см}^{-1}$ сохраняется (табл. 2) и не претерпевает существенных сдвигов. Это говорит об образовании комплексов, в которых реализуется исключительно N-донорный тип координации. В пользу этого свидетельствует и наблюдаемое во всех комплексах смещение полосы поглощения пиразольного кольца ($1530-1540 \text{ см}^{-1}$) в высокочастотную область $10-25 \text{ см}^{-1}$. Сопоставляя данные ИК спектров с имеющимися литературными данными [8,9], можно полагать, что в исследованных нами соединениях металл координирует лиганд (L) по атому N(2).

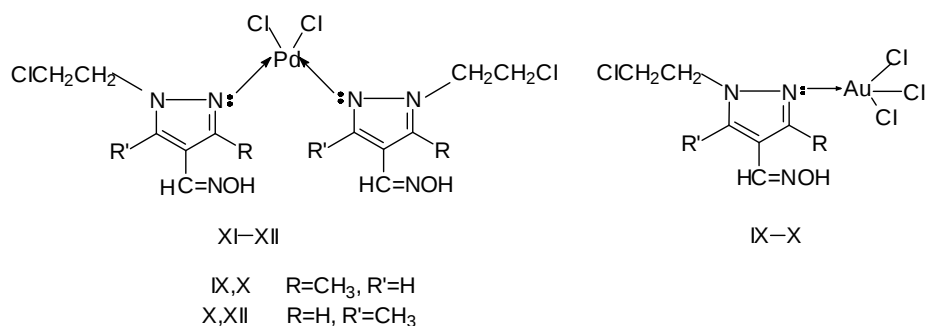
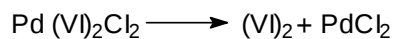


Таблица 1

**Физико-химические характеристики 1-(β-хлорэтил)-4-альдоксипиразолов
V-VIII**

Соединение	Выход, %	Т.пл, °С	Найдено / Вычислено, %				Брутто-формула
			C	H	N	Cl	
V	98,0	126 – 128	41,75 41,50	4,88 4,61	24,38 24,21	20,59 20,46	C ₆ H ₈ ClN ₃ O
VI	95,0	152 – 154	44,66 44,80	5,63 5,33	22,12 22,40	18,78 18,93	C ₇ H ₁₀ ClN ₃ O
VII	92,01	136 – 138	44,56 44,80	5,66 5,33	22,75 22,40	18,65 18,93	C ₇ H ₁₀ ClN ₃ O
VIII	93,0	184 – 185	47,39 47,64	5,76 5,95	20,55 20,85	17,39 17,62	C ₈ H ₁₂ ClN ₃ O

Для оценки термостабильности и возможных схем распада нами проведено термическое исследование полученных комплексов IX, XI в условиях изотермического нагревания (200-210°C). Полученные данные позволили подтвердить, что летучими продуктами термораспада являются исходные лиганды. Распад комплекса XI выше 200°C протекает с потерей 68% массы, что, по расчетным данным, соответствует отщеплению двух молекул лиганда по схеме:



В продуктах термораспада комплекса IX (изотермическое нагревание при 250-300°C, соответственно), кроме исходного лиганда, обнаружен 1-

(хлорэтил)-3-метил-4-цианопиразол (XIII), идентифицированный по данным ИК и ЯМР спектроскопии (табл. 2). Последний мог образоваться по схеме:

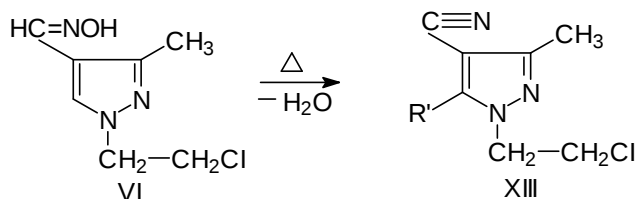


Таблица 2

Спектры ИК и ЯМР ^1H 1-((-хлорэтил)-4-альдоксипиразолов V-VIII

Соединение	ИК спектр, ν , см^{-1}	Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., J , Гц
V	3150 (ОН) 1650 (CN) 1540 (кольцо) 660,640 (C-Cl)	3,92 т (H, $j=6,1$; NCH_2), 4,44 т (2H, $j=6,1$; CH_2Cl), 7,20 с (1H, 3-H) 6 7,73 с (1H, 5-H), 8,24 с (1H, $\text{HC}=\text{N}$), 11,03 с (1H, ОН)
VI	3160 (ОН) 1640 (CN) 1530 (кольцо) 660,640 (C-Cl)	2,28 с (3H, 3- CH_3), 3,90 т (2H, $j=5,91$; $\text{N}-\text{CH}_2$), 4,35 т (2H, $j=5,91$, CH_2Cl), 7,51 с (1H, 5-H), 8,33 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$), 11,03 с (1H, ОН).
VII	3170 (ОН) 1630 (CN) 1520 (кольцо) 660,640 (C-Cl)	2,42 с (3H, 5- CH_3), 3,91 т (2H, $j=5,91$; $\text{N}-\text{CH}_2$), 4,35 т (2H, $j=5,91$, CH_2Cl), 7,14 с (1H, 3-H), 8,91 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$), 10,58 с (1H, ОН).
VIII	3160 (ОН) 1620 (CN) 1540 (кольцо) 660,640 (C-Cl)	2,24 с (3H, 3- CH_3), 2,38 с (3H, 5- CH_3), 3,88 т (2H, $j=6,0$, NCH_2), 4,26 т (2H, $j=6,0$; CH_2Cl), 7,91 с (1H, $\text{HC}=\text{N}$), 10,31 с (1H, ОН).
XIII	1500 (кольцо) 2230 (CN)	2,35 с (3H, 3- CH_3), 8,44 с (1H, 5-H), 3,90 т (2H, $j=5,91$, NCH_2), 4,35 т (2H, $j=5,91$, CH_2Cl).

Экспериментальная часть

ИК спектры получены на приборе "Specord 75-IR" в тонком слое и в таблетках KBr. Спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на приборе "Varian Mercury-300" в $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$.

В работе использованы 1-(β -хлорэтил)-4-формилпиразолы I-IV, полученные по (6). Растворы для опытов готовились упариванием исходных растворов соляной и азотной кислот, а затем многократным упариванием с концентрированным HCl. Контроль металла в водной фазе после добавления альдоксипиразолов проводился атомно-абсорбционным методом [7]. Измерения проводились на спектрометре "Спектр-1" (AAC-1, РДР "Карл Уейсе"). Исходная концентрация Au^{3+} , Pd^{2+} , Cu^{2+} и Ni^{2+} составляла 50 мг/мл.

Общая методика получения альдоксимпиразолов V-VIII. К 3,5 г (0,05 моля) гидрохлорида гидроксилamina, растворенного в 10 мл воды, приливали раствор этилата натрия, приготовленного из 25 мл этилового спирта и 1,2 г (0,05 моля) металлического натрия. Образовавшийся белый кристаллический осадок (NaCl) отфильтровывали. К фильтрату приливали раствор 0,05 моля соответствующего формилпиразола в 25 мл этилового спирта. Смесь оставляли при комнатной температуре в течение суток. Образовавшиеся белые кристаллы отфильтровывали и перекристаллизовывали из воды с добавлением нескольких капель этилового спирта (табл. 1 и 2).

Таблица 3

Зависимость комплексообразования ионов Au^{3+} и Pd^{2+} от концентрации HCl.

Концентрация ионов 50 мг/мл, количество лиганда (L) 0,3 г,

T=30 мин, t=20-25 °C.

С _{НСl} М	Содержание ионов Au ³⁺ и Pd ²⁺ в воде после добавления лиганда, %							
	Au ³⁺				Pd ²⁺			
	лиганд							
	V	VI	VII	VIII	V	VI	VII	VIII
0,1	86,4	75,4	78,6	65,8	80,0	70,0	75,0	60,0
0,2	75,8	70,2	73,6	58,2	60,0	50,0	58,0	40,0
0,3	60,0	50,1	58,5	30,2	55,0	45,0	49,0	20,0
0,4	55,0	40,5	45,3	25,1	40,0	30,0	38,0	18,0
1,0	35,0 [#]	28,2 [#]	30,5 [#]	20,2 [#]	28,0 [#]	20,0 [#]	22,0 [#]	10,0 [#]
2,0	40,0	38,2	45,1	30,5	30,0	35,0	38,0	30,0
3,0	60,0	55,6	60,2	38,4	50,6	45,0	48,6	35,0

[#] 95% связывается через 1,5 ч.

Таблица 4

Физико-химические свойства, элементный анализ и колебательные частоты (см^{-1}) в ИК спектрах комплексных соединений

Соединение	Цвет комплекса	Т.пл., °C	Содержание N, %		$V_{\text{см}^{-1}}$ (кольцо)		$V_{\text{см}^{-1}}$ (HC=NOH)	
			Найдено	Вычислено	В лиг.	В компл.	В лиг.	В компл.
Au(VI)Cl_3 , IX	бурый	147–149	15,40	15,21	1530	1550	1640	1640
Au(VII)Cl_3 , X	бурый	190–192	16,10	15,21	1520	1540	1630	1630
Pd(VI)Cl_2 , XI	желтый	160–162	8,95	8,55	1530	1550	1640	1640
Pd(VII)Cl_2 , XII	желтый	215–217	9,10	8,55	1520	1540	1630	1630

**Մ ԵՏԱՂՆԵՐԻ ԻՈՆՆԵՐԻ (Au^{3+} և Pd^{2+}) ԿՈՄՊԼԵՔՍՈՆՆԵՐԸ ՊԻՐԱԶՈԼԱՅԻՆ
ՇԱՐՔԻ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԵՏ**

Գ. Վ. ՀԱՍՐԱԹՅԱՆ

Մշակվել է ալոքսիմպիրազոլների ստացման եղանակ, ուսումնասիրվել է նրանց կոմպլեքսացոյացման ունակությունը Au^{3+} , Pd^{2+} , Cu^{2+} և Ni^{2+} մետաղների իոնների հետ: Ցույց է տրված, որ թթվային միջավայրում ալոքսիմպիրազոլները Au^{3+} , Pd^{2+} իոնները սելեկտիվ բաժանում են Cu^{2+} և Ni^{2+} իոններից: ԻԿ սպեկտրոսկոպիայի մեթոդով հաստատվել է, որ կոմպլեքսոններում մետաղի իոնների կոորդինացիան իրականացվում է N(2) ատոմով:

**COMPLEXONS OF METAL IONS (Au^{3+} and Pd^{2+}) WITH COMPOUNDS
OF PYRAZOLE ROW**

G. V. HASRATYAN

The method of preparation of aldoxim pyrazoles has been elaborated, the complex generation ability of obtained compounds with Au^{3+} , Pd^{2+} , Cu^{2+} and Ni^{2+} metal ions has been studied. It has been shown that Au^{3+} and Pd^{2+} ions may be separated from Cu^{2+} and Ni^{2+} ions by use of solution of hydrochloric acid. It has been established by spectroscopic method that in the complexons the coordination takes place between metal and N(2) atom of ligand.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Дятлов Н.Н., Темкина В.Я. // Координационная химия, 1975, №5, с.66.
- [2] Джейкобс Т. Комплексообразование пиразолов / Сб. гетероцикл. соед., М., Мир, 1961, №5, с.42.
- [3] Дзюшко В.М., Авлыга В.И., Иванов О.В. Комплексообразующие свойства соединений пиразольного ряда. / Сб. трудов ин-та реактивов, 1970, т. 32, с. 34.
- [4] Reedijk J., Widhorst J.G., Van Ham N.H.M., Grosneveld W.R. // Rec. trav.chim, 1971, v. 90, p. 234.
- [5] Пронин В.А., Усольцев М.В., Шастина Э.Н., Волков А.Н., Серая В.И. // Журнал неорганической химии, 1974, т. 29, №3, с. 800.
- [6] Атнарян О.С., Гавалян В.Б., Элиазян Г.А., Асратян Г.В., Дарбинян Э.Г. // Арм.хим.ж. 1988, т. 41, №8, с. 496.
- [7] Аполицкий В.И., Галинова А.П., Кудрявина А.К., Латышева Ю.П., Пронин В.А. // Журнал прикладной спектроскопии, 1972, т. 17, с. 759.
- [8] Атнарян О.С., Асратян Г.В., Гавалян В.Б., Киноян Ф.С., Элиазян Г.А., Дарбинян Э.Г. // Координационная химия, 1989, т. 15, №5, с. 707.
- [9] Садименко А.П., Гарновский А.Д., Шейнкер В.И., Осипова В.А. // ХГС, 1983, №10, с. 1299.