

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ФТОРИРОВАННЫХ β - ДИКЕТОНОВ С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Кучкорова Раъно Расуловна

Припедовател к.х.н. ТГПУ. имени Низами

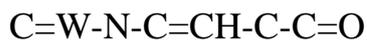
e-mail: rano.qochqorova@bk.ru

Аннотация

Исследование состава и строения вновь синтезированных соединений современными методами физико-химических исследований и направления реакция конденсации ароилтрифторацетилметанов с гидразидами кислот в зависимости от условий проведения реакции.

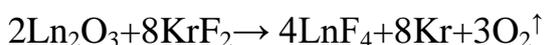
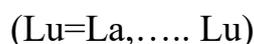
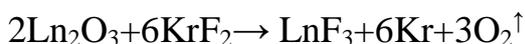
Ключевого слова: ароилтрифторацетилметанов, 1,1,1-трифторметил-4 (4хлорфенил) бутандиона -2,4, гидразиды, дикетонной форме, цис-енольной формой, таутомерия, β - дикетоны.

Выше было сказано, что продукты взаимодействия фторированных β -дикетонов с азотсодержащими нуклеофильными реагентами β -енамины являются потенциальными прототропными системами с различными таутомерными системами. Имин-енаминная таутомерия β -аминовинилкетон, возможность варьирования стерических свойств фторированных заместителей и их электронные эффекты позволили синтезировать, на их основе комплексные соединения различного типа со всевозможными способами координации лигандов к иону металла(104), Авторами этой работы описана структура WCl_3L^1 ($HL^1 = N$ -фенилацетилацетонимин), в котором лиганд координирован в депротонированной кетонаминной форме с замыканием шестичленного металлоцикла



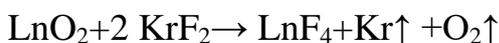
В этой работе(104) приведены результаты синтеза N-монопроизводного β-аминовинилкетона и N-(4-бромфенил)-1,1,1-трифторацетилацетона(HL) и его комплекса $WOCl_4 \cdot HL$. В молекуле (XXIII) реализуется кетоаминная форма, с локализацией кислотного протона при атоме азота, наличие ряда полос в ИК спектре свидетельствует о существовании сопряженных связей в молекуле лиганда. Электроакцепторная –группа обычно должна предотвращать поляризацию связи C=O и повысить частоту колебаний этой связи [1], но в спектре из-за наличия ВМВС частота колебаний кетонного фрагмента молекулы лиганда $>N-H \dots O=C<$ отмечаются в виде широких полос около 3180 и ~3390 cm^{-1} . В ИК спектре комплексного соединения $WOCl_4 \cdot HL$ валентные колебания $\gamma_{(N-H)}$ наблюдаются в области ~3320 cm^{-1} что свидетельствует о сохранении ВМВС при комплексообразовании в координированной молекуле енамина. В целом на основании ИК спектроскопических исследований авторы утверждают, что в рассматриваемом комплексе $WOCl_4 \cdot HL$ атом вольфрама имеет октаэдрическую координационную сферу концевым оксоатомом, четырьмя атомами хлора и атомом кислорода карбонильной группы нейтральной молекулы лиганда [4]. Аналогичный тип координации β-аминовинилкетонот отмечался ранее авторами [8] в молекулярных комплексах диоксохлорида молибдена с N-фенил и N –гептилацетилацетонимидами [2] Проблема синтеза координационных соединений d- и f-переходных элементов в высоких степенях окисления решается путем применения фторидных соединений[6,7]. В настоящее время эти синтезы осуществляются в реакциях окислительного фторирования [9] с применением веществ, являющимися одновременно и фторирующими агентами и сильными окислителями. При выборе такого реагента ориентируются на термодинамику его диссоциации[7]. При этом авторы предполагают, что в механизме процесса существует стадия с участием атома фтора, являющимся наиболее мощным из известных фторокислителей. Активность фторирующих окислителей в тех или иных реакциях определяется их реакционной

способностью в конкретной взаимодействующей системе с точки зрения режимов процесса фторирования на реакциях низко- и высокотемпературного фторирования (103). Необходимо отметить, что эта классификация весьма условна, впрочем, как соответствующая ей граница. Реакции фторкислотителей необходимо осуществлять в специальной аппаратуре из-за гигроскопичности реагентов и высокой реакционной способностью. Перемешивание суспензии осуществляли выделяющимися газами – криптоном и кислородом. Реакция протекает в соответствии со схемами:



Процесс проходит очень медленно, и выход образующегося фторида понижается в ряду: $\text{Pr} \rightarrow \text{Nd} \rightarrow \text{Sm} \rightarrow \text{Eu} \rightarrow \text{Gd} \rightarrow \text{Tb} \rightarrow \text{Dy} \rightarrow \text{Er}$

Реакция KrF_2 с LnO_2 в безводном HF протекает по схеме:



Реакция KrF_2 с золотом в среде безводного HF при 20⁰C проходит по схеме и золото в присутствии KrF_2 быстро растворяется в HF.



Реакция XeF_2 с $\{\text{MF} + \text{AgF}_2\}$ ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) протекает очень медленно (в течение 12-15 часов) с образованием $\text{MAg}^{\text{III}}\text{F}_4$ в интервале 200-250⁰C. При мольном отношении $\text{Cs}:\text{Ag} = 2:1$ и многократном измельчении промежуточных продуктов удается получить производное $\text{Ag}(\text{V})$ в виде смешанновалентного фторида состава $\text{Cs}_4\text{Ag}^{\text{III}}\text{Ag}^{\text{V}}\text{F}_{12}$. Проведенные исследования по синтезу и изучению летучести и термостабильности β -дикетонатов ряда переходных и редкоземельных элементов (РЗЭ) показали, что наиболее перспективными соединениями для получения палладиевых, платиновых, никелевых и медных покрытий методом осаждения из газовой фазы являются фторированные β -дикетонаты этих металлов [8,9]. Установлено, что летучесть и термическая

устойчивость β-дикетонатов металлов могут изменяться, в значительных пределах в зависимости от строения лиганда [3]. В отличие от комплексов палладия(II) при взаимодействии $K_2[PdCl_4]$ с HF_3acac были выделены комплексные соединения: более летучая фракция $[Pt(3Facac)_2]$ -хорошо растворимая в хлороформе, бензоле, гексане и менее летучая фракция $[Pt(3Facac) \cdot H_2O]$, которая в свою очередь хорошо растворима в хлороформе, хуже-в бензоле. Несмотря на большое сходство промежуточных комплексов $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$ и $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ в отличие от первого –лабильного комплекса Pd (II) в случае кинетически инертных комплексов Pt (II) замещение координированного аммиака на другого лиганда очень затруднено.

Соединение	Выход	Т. плав. °С	Найдено, %				Брутто формула	Вычислено, %			
			Ni(II)	C	H	N		Ni(II)	C	H	N
$NiL^1 \cdot NH^3$	80	141-143	14,01	49,07	2,28	9,79	$NiC_{17}H_{14}N_3O_2F_3$	14,39	50,04	3,46	10,30
$NiL^2 \cdot NH^3$	65	151-152	13,70	51,09	3,51	9,73	$NiC_{18}H_{16}N_3O_2F_3$	13,90	51,26	3,66	9,95
$NiL^3 \cdot NH^3$	69	156-157	12,85	48,96	3,15	9,31	$NiC_{18}H_{16}N_3O_3F_3$	13,40	49,35	3,68	9,60
$NiL^4 \cdot NH^3$	86	105-106	13,17	46,05	2,65	9,24	$NiC_{17}H_{13}N_3O_2ClF_3$	13,26	46,14	2,96	9,50
$NiL^5 \cdot NH^3$	36	229-230	11,93	41,40	2,13	8,03	$NiC_{17}H_{13}N_3O_2BrF_3$	12,04	41,93	2,70	8,63

Использовано вместе аммиака уксуснокислого натрия позволило провести реакцию в нейтральной среде [3]. Летучесть хелатов фторсодержащих β-дикетонов объясняется тем, что большая электроотрицательность атомов фтора приводит к нарушению плотной упаковки кристаллической решетки комплекса и ослаблению межмолекулярных связей [3]. Выходы и результаты элементного анализа комплексных соединений никеля(II) строения (XLIV) на основе бензилгидразонов ароилтрифторацетилметанов

Список использованной литературы

1. Ацилгидразоны и их комплексы с переходными металлами / Парпиев Н.А., Юсупов В.Г., Якимович С.И., Шарипов Х.Т. Ташкент, Фан.-1988.161с.
2. Кристаллохимия комплексов металлов с гидразидами и гидразонами / Тошев М.Т., Юсупов В.Г., Дустов Х.Б., Парпиев Н.А., Ташкент, Фан.-1994.266с.
3. Умаров Б.Б. Комплексные соединения некоторых переходных металлов с бис-5-оксипиразолинами: Дис. ... докт. хим. наук.-Ташкент: ИУ АН РУз.1996.-350с.
4. Салоутин В.И., Бургарт Я.В., Чупахин О.Н., Фторсодержащие 2,4-диоксикислоты в синтезе гетероциклических соединений.-Успехи химии.-Москва,1999.-Т.68.-№ 3.-С.227-239
5. Зеленцов В.В., Суворов К.М., Олиго-и полиядерные хелаты металлов с –дикетонами, замещенными о-оксиальдегидами и их азометиновыми производными. В кн.: Теоретическая и прикладная химия β-дикетонов металлов.М.:Наука,1985.-С.25-35.
6. Топилова З.М., Герасименко Г.И., Кудрявцева А.С., Лозинский М.О., Машкова С.Б. Комплексообразование ионов лантаноидов с бензоильными производными фторированных β-дикетонов //Коорд.химия.-Москва,1990.-Т.16.-№10.-С.1427-1432.
7. Киселева Ю.М. Окислительное фторирование соединений переходных элементов//Коорд.химия.-Москва,1997.-Т.23.-№2.-С.83-91.
8. Сергиенко В.С., Абраменко В.А., Илюхин А.Б. Синтез, ИК спектры и кристаллическая структура N-(4-бромфенил)-1,1,1-трифторацетилацетонимина $\text{HN}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})\text{C}(\text{Me})\text{CH}\text{C}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{HL})$ и его молекулярного комплекса с оксотетрахлоридом вольфрама (IV) WOCl_4HL //Неорг. химия.-Москва,1997.-Т.42.-№6.-С.945-951.
9. Кучкарова Р.Р., Умаров Б.Б., Якимович С.И., Зерова И.В., Абдурахмонов С.Ф., Эргашева Н.М., Мардонов У.М., Парпиев Н.А. Региоспецифичность

реакции конденсации фторированных β -дикетонс с бензоилгидразидом / Академик С.Ю. Юнусов хотирасига багишланган ёш олимлар илмий анжуманининг дастури ва маърузаларининг кискача мазмуни.-УзР ФА УМКИ.-2004 йил 18-19 март.-Тошкент.2004.-17-бет.

10. Умаров Б.Б., Кучкарова Р.Р., Авезов К.Г., Якимович С.И., Зерова И.В., Парпиев Н.А., Убайдуллаева М.А. Синтез и исследование строения ацилгидразонов ароилтрифторацетилметанов // Материалы V Республиканской конференции молодых химиков”Проблемы биоорганической химии”.-НамГУ.-24-25ноября 2006.-Наманган,2006.-С.7