

4. Володько Л. В., Комяк А. И., Умрейко Д. С. Ураниловые соединения. Минск, 1981. Т. 1. С. 94.

5. Бойко В. В., Кушниренко И. Я., Максимович Х. К., Пенцак Г. М. // ЖПС. 1977. Т. 27. № 1. С. 97.

6. Бойко В. В., Кушниренко И. Ч., Максимович Х. К. // Оптика и спектроскопия. 1981. Т. 50. № 6. С. 1156.

Поступила в редакцию 30.11.89.

УДК 535.33 : 547.772

*И. В. ЛИПНИЦКИЙ, И. К. СКУТОВ, В. И. ЛИПНИЦКИЙ*

## **КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЕ АКВАКОМПЛЕКСОВ МАРГАНЦА И КАДМИЯ С МЕТИЛПИРАЗОЛОМ**

Пятичленные гетероциклические амины типа пиразола  $C_3N_2H_4$  (Pz) и его производные в последнее время находятся в поле зрения спектроскопистов, биофизиков, медиков. Прежде всего, этот повышенный интерес вызван тем, что пиразолы, как полигетероциклические амины, весьма широко распространены в веществах природного происхождения, входят в состав многих синтетических и естественных лекарственных препаратов [1] и красителей. Некоторые производные пиразола, например, алкилсодержащие, обладают ярко выраженным антиопухолевым действием в отношении аденокарциномы SA-775, характеризуются фунгицидной активностью [2, 3] и др. Кроме того, пиразолы, как оказалось, имеют высокие адсорбционные свойства в отношении ряда кислых компонент промышленных и выхлопных газов, таких как  $CO_2$ , CO,  $H_2S$  и других, и потому могут быть использованы в качестве фильтров в целях экологической защиты среды. Важно отметить, что эти свойства значительно усиливаются при вхождении пиразолов в комплекс. С другой стороны, координируясь к металлам платиновой группы, они изменяют их каталитические свойства [4]. Такой широкий спектр химико-физических свойств пиразолов и их комплексов ставит ряд новых проблем перед физикой и химией координационных соединений. В конечном счете все эти уникальные особенности определяются электронной структурой комплексообразователя и пиразоллигандов.

Нами изучен ряд модельных смешанных комплексов метил-(MPz) и диметилпиразола (DMPz) с Pd, Cd, Mn, Co, Cu и другие, в состав которых входят также Cl, Br,  $SO_4$ , SCN,  $H_2O$ . Соединения изучались методами колебательной спектроскопии (ИКС, СКР) и термогравиметрически.

Пиразол и его производные обладают значительным ароматическим характером, являющимся следствием делокализации трех  $\pi$ -электронов атомов углерода кольца, двух спаренных  $\pi$ -электронов, донором которых является атом азота «пиридинового» типа и одного  $\pi$ -электрона «пиррольного» азота. В результате перераспределения  $\pi$ -электронного облака в цикле «пиридиновый» азот становится формально электроотрицательным, что определяет реакционную способность амина в целом. Благодаря наличию неподеленной электронной пары у «пиридинового» азота, не участвующей в связях в пиразольном кольце, возможно образование донорно-акцепторной связи Me—N. Вхождение электронодонорных метильных групп  $CH_3$  в состав этих аминов повышает электронную плотность цикла, усиливает донорную способность электронной пары «пиридинового» азота при комплексообразовании. С другой стороны, «пиррольные» атомы азота являются дополнительными протоноакцепторными центрами, так что в определенных условиях Pz, MPz-лиганды могут быть мостиками [5].

В данной работе рассматриваются спектрально-структурные свойства комплексов  $Mn(H_2O)_3MPzCl_2$  (комплекс I) и  $Cd(H_2O)_3MPzCl_2$  (ком-

плекс II). Среди большого числа комплексов переходных металлов с пиразолом и его производными, например [6, 7], этот класс смешанных аквакомплексов спектроскопически не изучен. Исследования состояния воды в подобных объектах обычно связаны со значительными затруднениями из-за того, что в наиболее информативную часть спектра, далекую ИК область (ДИК), вносят в одинаковой мере вклад все группы атомов, входящих в состав соединений.

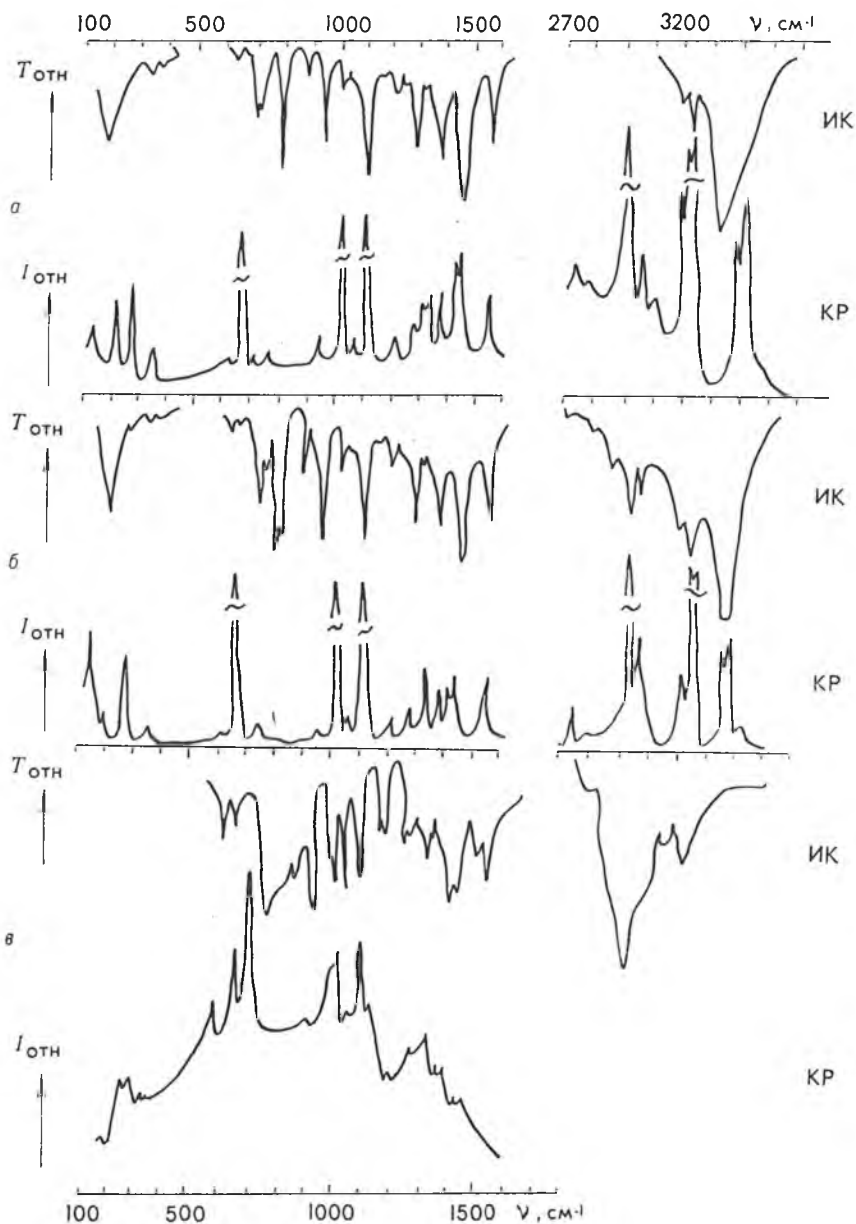


Рис. 1. Спектры ИК поглощения и КР соединений  $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_3\text{MPzCl}_2$  (а),  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_3\text{MPzCl}_2$  (б) и метилпиразола (в)

ИК спектры поглощения снимались на спектрофотометре Perkin-Elmer-180. Применялась известная методика приготовления образцов в вазелиновом масле и таблетках КВг. Спектры КР регистрировались на спектрометре Spex-Ramalog с использованием линий 632,8 нм He—Ne и 514,5 нм Ar-лазеров (выходная мощность  $\sim 65$  мВт). Параллельно

изучено термическое разложение комплексов методами ДТГ+ДТА+ТГ. Полученные спектры и термограммы приведены на рис. 1,2; колебательные частоты и их отнесение — в таблице.

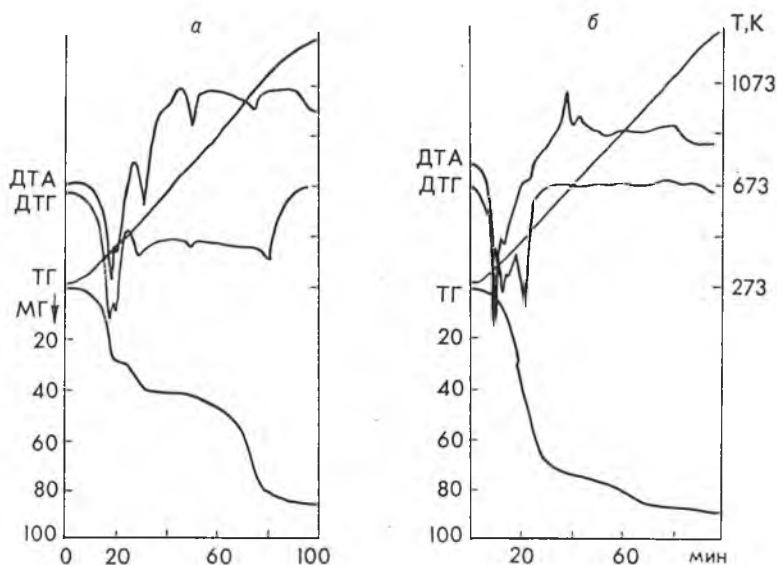


Рис. 2. Кривые термического разложения комплексов  $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_3\text{MPzCl}_2$  (а) и  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_3\text{MPzCl}_2$  (б)

Ввиду того, что колебания кристаллизационной и координированной воды лежат примерно в одной области, а термогравиметрические методы также не позволяют надежно идентифицировать природу воды в комплексе, модельный расчет и привлечение известных литературных данных родственных соединений позволяют высказать более определенные соображения о составе внутренней координационной сферы комплекса.

Важнейшим критерием координации воды к металлу являются прежде всего ее либрационные колебания. В спектре КР  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_3\text{MPzCl}_2$  наблюдается слабая дублетная полоса с компонентами 630 и 643  $\text{cm}^{-1}$ . В комплексе II ей отвечает лишь одна — 646  $\text{cm}^{-1}$ . Эти полосы характеризуются более высоким значением частот по сравнению с неплоскими деформационными колебаниями координированного пиразольного кольца (612  $\text{cm}^{-1}$ ). В ИК поглощении эти колебания смешиваются с деформационными типа  $\gamma$  (СН). В комплексе I они находятся около 625  $\text{cm}^{-1}$ , а в II — при 617  $\text{cm}^{-1}$ . В свободном MPz внеплоскостные колебания кольца лежат около 620  $\text{cm}^{-1}$  (ИКС) и 625  $\text{cm}^{-1}$  (СКР). В кристаллическом пиразоле они находятся в той же области (627  $\text{cm}^{-1}$ ). В ИК поглощении гексагидратного соединения  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  и смешанного хлоргидратного  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2$  маятниковые ( $\rho_r$ ) колебания воды проявляются около 655  $\text{cm}^{-1}$ . Расчетные значения этой частоты составляют 658  $\text{cm}^{-1}$ . В то время как веерные ( $\rho_w$ ) колебания, например, октаэдрического аквакомплекса  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{FSi}$  находятся несколько ниже (560  $\text{cm}^{-1}$ ), а валентные  $\nu(\text{Mn}-\text{OH}_2)$  около 395  $\text{cm}^{-1}$  [8]. Веерные колебания во всех исследуемых образцах с водой экспериментально проявляются весьма слабо. Например, в ИК поглощении образца II имеется лишь одна малоинтенсивная полоса 550  $\text{cm}^{-1}$ , отвечающая этому типу либрационных колебаний. Что касается валентных колебаний связи  $\text{Me}-\text{OH}_2$ , то в комплексах M(II) и Cd(II) им отвечают близкие по значениям дублетные полосы 347, 370  $\text{cm}^{-1}$  и 345, 365  $\text{cm}^{-1}$  соответственно. В СКР комплекса (I)  $\nu(\text{Mn}-\text{OH}_2)$  составляет 346  $\text{cm}^{-1}$  и дублетная с компонентами 349, 356  $\text{cm}^{-1}$  в комплексе II. Аналогично в смешанных комплексах

Частоты и формы колебаний метилпиразолятов марганца и кадмия

3-метилпиразол		Cd (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> MPzCl <sub>2</sub>		Mn (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> MPzCl <sub>2</sub>		Отнесение
СКР	ИКС	СКР	ИКС	СКР	ИКС	
		159 сл.		149 о. с. 159 сл.		} $t(\text{CH}_3)$ , } $\gamma(\text{CH}, \text{NH})$
178 сл.	180					
		220	225	197	205	$\nu(\text{Me}-\text{N})$
275 о. с.			245	276 о. с.	280	} $\gamma(\text{C}-\text{CH}_3)$
			275			
		349 ср.	345	346	347	} $\nu(\text{Me}-\text{OH}_2)$
		356	365		370	
					460 сл.	$\delta(\text{C}-\text{CH}_3)$
625 ср.	620	550 сл.		612 сл.	625	$\rho_w(\text{H}_2\text{O})$
		612 ст.	617	630 сл.		$\Gamma, \delta(\text{NH})$
		646 сл.	625	646 сл.		} $\rho_r(\text{H}_2\text{O})$
665 о. с.	670	662 о. с.	675	663 о. с.	676	$\Gamma$
		708 сл.	715	700 сл.		} $\gamma(\text{CH}, \text{NH})$
727 о. с.		752 сл.	725	752 ср.		
775 сл.	770					
		800 сл.	795	795 сл.	790	} $\Delta, \rho_w(\text{H}_2\text{O})$
	830			813 сл.		
	890	886 сл.	895	886 сл.	895	$\gamma(\text{CH})$
932 сл.	950	949 ср.	960	948 ср.	960	$\Delta$
1004 пл.	1015	1006 сл.		1006 сл.		$\delta(\text{CH}, \text{NH})$
1020 о. с.	1030	1020 о. с.	1029	1020 о. с.	1026	$\rho_r(\text{CH}_3)$
1050 сл.				1057 ср.		} $\delta(\text{CH}, \text{NH}),$ } $\rho(\text{CH}_3)$
1056 ср.	1065	1110 о. с.	1108	1105 о. с.	1117	
1100 о. с.	1120	1110 о. с.	1108	1105 о. с.	1117	} $\delta(\text{NH})$
1125						
1208 сл.	1205	1218 ср.	1220	1215 ср.	1220	} $\nu(\text{C}-\text{CH}_3)$
	1220					
1282 о. с.				1286 ср.		} $\omega,$ } $\delta(\text{CH}, \text{NH})$
1296 пл.	1315	1290 ср.	1290	1320 ср.	1300	
1332 с.	1345	1308 ср.		1336 с.		} $\delta(\text{CH}_3)$
1362 с.	1370					
1386 сл.		1385 с.	1385	1384 с.	1385	} $\delta(\text{CH}_3)$
1406 сл.		1425 о. с.		1410 пл.		
				1419 о. с.		} $\delta(\text{CH}_3)$
1446 ср.	1460	1450 сл.		1448 о. с.		
	1480		1475		1460	$\omega, \delta(\text{NH})$
1575 сл.	1560	1568 с.	1575	1568 с.	1577	} $\delta(\text{OH}), \omega$
	1680	1680			1650	
		2748 сл.	2700 сл.			
			2750 сл.	2748 сл.		
	2915 о. с.	2876 пл.	2876	2850 ср.		} $\nu(\text{CH}_3)$
		2929 о. с.		2929 о. с.	2920 о. с.	
	2960 с.	2970 с.		2966 ср.	2965 ср.	$\nu(\text{CH}_3)$
	3030 сл.	3004 пл.		3004		$\nu(\text{CH}_3)$
	3090 с.	3122 с.	3135 сл.	3122		} $\nu(\text{CH})$
		3134	3140 сл.	3134 о. с.	3140 ср.	
	3120 пл.	3144		3144		} $\nu(\text{OH}) \dots$
		3265 пл.		3265 с.	3270 с.	
		3284 с.	3290 о. с.	3284 с.		} $\nu(\text{NH}) \dots$
		3303	3350 сл.	3313 пл.		
	3536					$\nu(\text{NH})$

Обозначения:  $\nu$  — валентные колебания;  $\delta$  — плоские деформационные;  $\omega$  — валентные плоские кольца;  $t$  — торсионные;  $\Delta$  — деформационные плоские кольца;  $\gamma$  — внеплоскостные;  $\Gamma$  — деформационные внеплоскостные кольца;  $\rho_r$  — маятниковые;  $\rho_w$  — веерные

$\text{Ni}(\text{ДМРз})_4(\text{H}_2\text{O})_4\text{X}_2$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$  и др.) в ДИК эта полоса наблюдается [6] при  $350 \text{ см}^{-1}$  (широкая, дублетная).

Естественно, эти полосы отсутствуют в колебательных спектрах свободного метилпиразола и пиразола. Интенсивные внеплоскостные колебания кольца малочувствительны к природе металла и наблюдаются в изученных нами образцах при  $676 \text{ см}^{-1}$  (ИКС) и  $663 \text{ см}^{-1}$  (СКР). Таким образом, несмотря на то, что невозможно выделить колебания в чистом виде в этой области, обычное повышение частот на  $20\text{--}40 \text{ см}^{-1}$  является важным критерием координации МРз, так как оно свидетельствует о локализации координационной связи на  $sp^2$ -гибридизированном «пиридиновом» атоме азота [9]. Точно такая же ситуация имеет место и при идентификации спектров комплексов с пиридином. При этом геометрия пиридинового кольца по своей структуре приближается к бензольной с полуторной связью  $\text{C}\cdots\text{N}$ .

Плоские деформационные  $\Delta$  колебания кольца МРз находятся около  $950 \text{ см}^{-1}$ , которые при координации к металлу повышены и наблюдаются около  $960 \text{ см}^{-1}$  в ИК поглощении обоих комплексов. Аналогично в СКР с  $932 \text{ см}^{-1}$  ( $944 \text{ см}^{-1}$  в Рз) они смещены к  $948 \text{ см}^{-1}$ .

Многочисленные данные по колебательным спектрам комплексов с гетероциклическими аминами, в том числе с производными пиразола [10], указывают на то, что валентные колебания  $\text{Me}\text{--}\text{N}$  захватывают довольно широкий диапазон  $200\text{--}380 \text{ см}^{-1}$ , тем не менее они не могут быть выше  $400 \text{ см}^{-1}$ . И это подтверждается теоретическими расчетами [11]. В комплексах с МРз и другими производными частоты  $\nu(\text{Me}\text{--}\text{N})$  находятся в интервале  $220\text{--}280 \text{ см}^{-1}$ . В случае комплексов I и II это колебательные полосы  $225 \text{ см}^{-1}$  (ИКС),  $220$  (СКР) и  $205 \text{ см}^{-1}$  (ИКС),  $197 \text{ см}^{-1}$  (СКР) соответственно.

Широкие сильные полосы валентных колебаний  $\nu(\text{OH})$  обоих образцов находятся около  $3290$  (ИКС),  $3265$ ,  $3284 \text{ см}^{-1}$  (СКР), несколько смещенные в длинноволновую область из-за водородных связей. Что касается колебаний  $\nu(\text{NH})$   $3350$  (ИКС),  $3303 \text{ см}^{-1}$  (СКР) комплекса II и  $3313 \text{ см}^{-1}$  (СКР, комплекс I), то они значительно понижены по сравнению с частотами  $\nu(\text{NH})$  свободного метилпиразола ( $3536 \text{ см}^{-1}$ ) в нейтральном растворителе  $\text{CCl}_4$ . Сдвиг обусловлен участием  $\text{N}\text{--}\text{H}$ -связей в более сильных водородных взаимодействиях, чем  $\text{O}\text{--}\text{H}$ -связи. Сравнение экспериментальных данных свободного МРз и пиразола позволило частоту  $1205$  (ИКС) и  $1208 \text{ см}^{-1}$  (СКР) отнести к валентным колебаниям  $\nu(\text{C}\text{--}\text{CH}_3)$ . При координации МРз она оказывается повышенной в ИКС и СКР до  $1220$ ,  $1218 \text{ см}^{-1}$  (комплекс II) и  $1220$ ,  $1215 \text{ см}^{-1}$  (комплекс I). Напротив, маятниковые колебания  $\rho_r(\text{CH}_3)$  (плоскостное  $\rho_{\parallel}$  и  $\rho_{\perp}$  — перпендикулярно к плоскости кольца) в комплексах малочувствительны к координации лиганда к металлу и лежат, в принципе, около  $1020\text{--}1100 \text{ см}^{-1}$ , как и в свободном МРз, хотя интенсивность соответствующих колебательных полос при этом заметно возрастает.

Об относительной прочности связей и тем самым и о структуре комплексов можно судить по термогравиметрическим данным (ДТА, ТГА). Процесс термического разложения  $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_3\text{MPzCl}_2$  протекает по довольно четко выраженным стадиям (см. рис. 2), характеризуя последовательность разрушения внешней и внутренней координационной сферы соединения. Это отражается эндотермическими эффектами при температурах  $200$ ,  $230$ ,  $330 \text{ }^\circ\text{C}$ , сопровождаемых убылью массы. Эндомаксимум  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  соответствует потере  $10\%$  исходной массы, что теоретически отвечает потере одного атома внешнесферного хлора молекулы. Процесс протекает без наличия в этом температурном интервале на ТГ горизонтальной площадки, указывая тем самым на непрерывность процесса термического разложения, и около  $230 \text{ }^\circ\text{C}$  фактически теряются обе молекулы хлора и одна  $\text{H}_2\text{O}$ . При  $330 \text{ }^\circ\text{C}$  (согласно ТГ) отщепляются оставшиеся две молекулы воды и  $1/2$  МРз, иллюстрируя тем самым фактическое разложение исходного комплекса. При этом образуется довольно устойчивый промежуточный продукт вплоть до температуры  $560 \text{ }^\circ\text{C}$ , что соот-

ветствует потере оставшейся 1/2 МРз. На основании термогравиметрического анализа можно сказать о более прочной связи молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в комплексе по сравнению с ионами  $\text{Cl}$ . В отличие от  $\text{Cd}$ -комплекса термическое поведение марганцевого аналога иное. Здесь невозможно вплоть до  $340^\circ\text{C}$  выделить промежуточные состояния образца и фактически (по ТГ) процесс идет в одну стадию, хотя на кривой ДТА в интервале  $170\text{--}340^\circ\text{C}$  отмечается ряд эндотермических максимумов, в значительной степени налагающихся друг на друга, отражая параллельность процессов разрушения координационной сферы комплекса и указывая на близость кинетических параметров реакции. Потеря массы при  $340^\circ\text{C}$  составляет 73 %, что соответствует потере  $\text{Cl}$ , МРз и  $2\text{H}_2\text{O}$ . Фактически при  $340^\circ\text{C}$  образуется оксид марганца. При  $470$  и  $510^\circ\text{C}$  проявляются два экзоэффекта, первый из которых не сопровождается потерей массы и связан, очевидно, со структурным превращением промежуточного продукта с последующим его дальнейшим упрощением и перестройкой с потерей массы при  $510^\circ\text{C}$ .

### Список литературы

1. Пюльман Б., Пюльман А. Квантовая биохимия. М., 1985.
2. Phillip N. Gordon, Lume Old. // United States Patent office. 1965. 3, 169, 091. Patented Feb., 9.
3. Dan N. B., Nayak A., Mahapatra B. B., Mitra A. S. // Journ. Ind. Chem. Soc. 1981. V. 58. N 4. P. 337.
4. Сафронова Л. А., Шебаидова А. Д., Брюханова О. В., Черкасова Л. В. // Координац. хим. 1987. Т. 13. Вып. 12. С. 1662.
5. Yos I. G., Groeneveld W. L. // Inorg. Chem. Acta. 1978. V. 27. P. 173.
6. Guichelaar M. A., van Hest J. A. M., Reedijk J. // Chemistry and Chemical engineering. 1976. V. 2. P. 51.
7. Van Kralinoen C. G., de Ridder J. K., Reedijk J. // Transit. Metal. Chem. 1980. V. 5. N 2. P. 73.
8. Nakagawa J., Shimanouchi T. // Spectrochim Acta. 1964. V. 20. P. 429.
9. Юнусов К. М., Гарновский А. Д., Осипов О. А., Колодяжный Ю. В. // ЖОХ. 1971. Т. 41. Вып. 6. С. 1320.
10. Forquharson S., Lay P. A., Weaver M. J. // Spectrochim. Acta. 1984. V. 40A. P. 907.
11. Березин В. И., Ганин В. В., Ковриков А. Б., Липницкий И. В., Роголевич Н. Л. // ЖПС. 1983. Т. 38. Вып. 3. С. 434.

Поступила в редакцию 26.12.88.

УДК 535.37

В. Н. БОЙКОВ, Ю. В. КИРЕЕВА,  
А. Н. КРАСОВСКИЙ, Д. С. УМРЕЙКО

### ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В КРИСТАЛЛАХ НАТРИЙУРАНИЛАЦЕТАТА

Природе формирования спектров люминесценции кристаллов ураниловых соединений при гелиевой температуре посвящена обширная литература [1—5]. На основе измерений кинетики люминесценции, например, натрийурацилацетата показано, что свечение этих кристаллов является многоцентровым, а их структура при гелиевой температуре не согласуется с данными рентгенографического исследования при комнатной температуре [6], согласно которым все молекулы  $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]$  кристаллографически эквивалентны. В частности, центры свечения с  $\nu_0 \approx 21240 \text{ см}^{-1}$  (проявляются лишь на ранних стадиях высвечивания при импульсном возбуждении) и  $21102,3 \text{ см}^{-1}$ \* авторы [4] относят за счет смещения незначительной части ( $\sim 5\%$ ) катионов натрия в вакантные объемы с линейными размерами  $\sim 0,4 \text{ нм}$ , разделяющие один из уранильных

\* Величины частот в работе [4] занижены приблизительно на  $5 \text{ см}^{-1}$  по сравнению с [5].