

залишку долили 250 мл води і перемішували протягом години. Після відстоювання суміші прозорий розчин злили знад оліїстого залишку і підкислили HCl до слабкокислої реакції. Продукт, що випав у осад, відфільтрували і очищали перекристалізацією з ізопропілового спирту. Отримали 8.5 г світло-жовтої кристалічної речовини.

## РЕЗЮМЕ

Здійснено синтез нових ацильних похідних 1,3-індандіону з ароматичними та гетероциклічними замісниками. Одержано низку азометинів та гідразонів на основі нових та вже відомих 2-ациліндандіонів, досліджено їх структуру та фізичні властивості. Синтезовано перший представник гетароїліндандіонів - 2-(2-тієнілкарбоніл)-1,3-індандіон.

## РЕЗЮМЕ

Осуществлен синтез новых ацильных производных 1,3-индандиона с ароматическими и гетероциклическими заместителями. Получен ряд азометинов и гидразонов на основе новых и уже известных 2-ацилиндандионов, исследована их структура и физические свойства. Синтезирован первый представитель гетароилиндандионов - 2-(2-тиенилкарбонил)-1,3-индандион.

## SUMMARY

The synthesis of the new 1,3-indanedione acylic derivatives with aromatic and heterocyclic substituents have been made. The series of azomethynes and hydrazones are obtained on the base of new and already known 2-acyl indanediones, their structure and physical properties are investigated. The first specimen of hetaroylindanediones – 2-(2-thienylcarbonyl)-1,3-indanedione – have been synthesised.

## ЛІТЕРАТУРА

1. L.B. Kilgore, J.F. Ford, W.C. Wolfe. Insecticidal Properties of 1,3-Indanediones.// Ind.Eng.Chem. - 1942. - V.34. - № 4. - P. 494-497.
2. M.W. Whitehouse, J.E. Leader. Biochemical properties of anti-inflammatory drugs. IX. Uncoupling of oxidative phosphorylation and inhibition of a thiol enzyme (papain) by some cyclic  $\beta$ -diones and ninhydrin // Biochem.Pharmacol. - 1967. - Vol.16(3). - P. 537-551.
3. Л.С. Гейга, К.К. Медне и др. Изучение ненасыщенных ацилиндандионов. 1. Синтез 2-циннамоилиндандионов и их физиологическое действие. // Изв.АН Латв.ССР. - 1968. - № 3. - С. 317-323.
4. Пат. 8024128 (1980) Японії // С.А. - Vol.93. - № 114189
5. Пат. 171342 (1986) ЕС // С.А. - Vol.104. - № 109627

Поступило до Редакції 21.02.2002 р.

## АНАЛІТИЧНА І ФІЗИЧНА ХІМІЯ

**В.І. Супрунович, Ю.І. Шевченко, О.В. Новохатько**  
**Український державний хіміко-технологічний університет,**  
**м. Дніпропетровськ**

УДК 546. 57: 541. 49

## ЗАЛЕЖНІСТЬ ПОЛОЖЕННЯ СМУГ ВАЛЕНТНИХ КОЛИВАНЬ $\nu$ (C-S) ВІД ПРИРОДИ ЛІГАНДА В РІЗНОЛІГАНДНИХ ТІОКСИНАТАХ АРГЕНТУМУ

Електрохімічними методами і методами коливальної спектроскопії вивчено комплексоутворення аргентуму (I) з 8-меркаптохіноліном в аміачних розчинах. Склад комплексів підтверджений елементним мікроаналізом. Показано вплив природи ліганду на положення смуг валентних коливань у різнолігандних тіооксинатах аргентуму.

Процеси комплексоутворення металів з 8-меркаптохіноліном (RSH, тіооксином) мають деякі специфічні особливості. Атом сульфуру реагенту спряжений з ароматичною системою. Дативний

$\pi$ -зв'язок ( $p_{\pi} - d_{\pi}$ ) приводить до зміни кратності зв'язку C-S. Внутрішньокомплексні сполуки перехідних і неперехідних металів з тіооксином і його похідними мають різну електронну будову, що впливає на положення смуг поглинання в електронних та ІЧ-спектрах. Величина вкладу різних канонічних структур RSH у внутрішньокомплексні сполуки (ВКС) залежить від природи металу та способу його координації [1,2]. Виникаючі дативні  $\pi$ -зв'язки ( $Me \leftarrow S,N \rightleftharpoons Me$ ) видаляють несприятливий надлишковий заряд на центральному атомі, завдяки чому RSH сумісний з лігандами різного типу. При взаємодії 8-меркаптохіноліну із "закомплексованими" йонами металів,  $MeL_k^m$  (де L – ліганд фонового електроліту, або розчин, що вводиться;  $C_L > C_{Me}^{+n}$  у двадцять або більше разів), утворюються різнолігандні комплексні сполуки, більшість з яких стійкі не тільки в гетерогенних системах, але і у виділеному кристалічному стані. У різнолігандних комплексах тіооксин може проявляти себе і як монодентантний ліганд [3]. Раніше вивчені процеси комплексоутворення у системах  $AgNO_3 - KCl - C_9H_9NSH$ ,  $AgNO_3 - H_2SO_4 - C_9H_9NSH$  [4],  $AgNO_3 - Na_2S_2O_3$  (KBr, KI) –  $CH_3COONa - C_9H_9NSH$  [3].

Цікаво було вивчити взаємодію аргентуму (I), закомплексованого центральним лігандом, із тіооксином.

Розчини  $C_9H_9NSH$ ,  $AgNO_3$ ,  $NH_4OH$ ,  $NH_4NO_3$  готували згідно інструкцій із препаратів марок х.ч., ос.ч., ч.д.а.

Для визначення молярних співвідношень  $Ag^+ : RSH$  та оптимальних умов, при яких формуються комплексні сполуки з 8-меркаптохіноліном постійного складу, проведена серія амперометричних і потенціометричних титрувань  $Ag^+$  у присутності різних кількостей фонового електроліту – аміачних буферних розчинів pH 8 – 11.

Умови синтезу різнолігандного тіооксинату аргентуму (I) [ $Ag(NH_3)(C_9H_9NS)$ ]: до 2 мл  $1 \cdot 10^{-1} M$  розчину  $AgNO_3$  додавали 10-15 мл 1M  $NH_4OH$ , 10 мл  $H_2O$  і при перемішуванні суміші магнітною мішалкою доливали по каплях із мікробюретки  $5 \cdot 10^{-2} M$  розчину 8-меркаптохіноліну до точки еквівалентності.

Після накопичення осад відфільтровували, промивали декілька разів водою, яку швидко відкачували водоструменевим насосом, і висушували над  $P_2O_5$ .

У роботі використовували амперометричний титратор БАН-УНІІЗ із двома поляризованими Pt-електродами, потенціометр pH-340 із срібним індикаторним електродом. ІЧ-спектри виділених сполук в області  $400-4000 \text{ cm}^{-1}$  знімали у таблетках з KBr на спектрофотометрі Specord-75 IR. Проведений мікроаналіз на вміст C, H, N, S. Для визначення аргентуму наважку комплексної сполуки масою близько 0,1 г обробляли сумішшю  $H_2SO_4$  та  $H_2O_2$  і після розкладу осаду відтитровували стандартним розчином тіоціанату амонію у присутності залізоамонійних квасців.

Вивчені процеси комплексоутворення 8-меркаптохіноліну із аргентумом у аміачних розчинах. Згідно даних потенціометричних і вольтамперометричних титрувань у точці еквівалентності співвідношення компонентів  $[Ag^+] : [RSH] = 1 : 1$ . По даних елементного аналізу в аміачних середовищах формується малорозчинний різнолігандний комплекс складу [ $Ag(NH_3)(C_9H_9NS)$ ].

Результати елементного аналізу:

вираховано, %: C 37,91; H 3,18; N 9,83; S 11,25; Ag 37,83.

знайдено, %: C 37,62; H 3,02; N 9,46; S 11,40; Ag 37,37.

Зняті ІЧ-спектри синтезованої сполуки. Проведено відношення полос поглинання (таблиця 1).

Таблиця 1

Коливальні частоти, знайдені у ІЧ-спектрах різнолігандного  $Ag(NH_3)(C_9H_9NS)$  і їх можливе відношення

можливе відношення	$Ag(NH_3)(C_9H_9NS) \nu, \text{ cm}^{-1}$
$\nu$ (C - S)	669, 1021
$\gamma$ (C - H)	755, 789, 822
$\beta$ (C - H)	1100, 1220
$\nu$ кільця	1360, 1382, 1449, 1609

$\nu$ (C – H)	2995, 3020, 3060
$\nu$ (NH <sub>3</sub> )	3420
$\delta$ (NH <sub>3</sub> )	1635

До смуг NH<sub>3</sub>, координованого аргентумом віднесена широка смуга в області  $\nu$  (NH<sub>3</sub>) в області 659 та 999 см<sup>-1</sup>. Для ВКС вони зміщуються у високочастотну область на 10-15 см<sup>-1</sup> у випадку неперехідних металів, і більше 30 см<sup>-1</sup> для перехідних. У виділеній різнолігандній комплексній сполуці до смуг  $\nu$  (C – S) віднесені чіткі коливання при 669 та 1021 см<sup>-1</sup>. У записаних нами раніше [3] ІЧ-спектрах різнолігандних тіооксинатів аргентуму, які включають галогенід- або тіосульфат-йони смуг поглинання  $\nu$  (C – S) розміщені в області 650 та 960-970 см<sup>-1</sup>. Тобто для цих комплексів, що містять у своєму складі негативні йони, на відміну від AgRS, [Ag(NH<sub>3</sub>)(RS)] і навіть вільного RSH характерне зміщення смуг у низькочастотну область (таблиця 2).

Таблиця 2

Порівняння смуг поглинання  $\nu$  (C – S)

Ag(S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )AcRSNa <sub>3</sub> [3], $\nu$ , см <sup>-1</sup>	Ag(SO <sub>4</sub> )RSNa <sub>2</sub> [4], $\nu$ , см <sup>-1</sup>	AgHalRSNa [3], $\nu$ , см <sup>-1</sup>	RSH [1], $\nu$ , см <sup>-1</sup>	AgRS [5], $\nu$ , см <sup>-1</sup>	Ag(NH <sub>3</sub> )RS, $\nu$ , см <sup>-1</sup>
650	655	660	659	655	669
960	975	970	999	996	1021

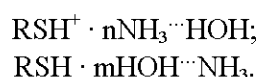
Ефект, що спостерігається, на нашу думку, дозволяє зробити наступні висновки. Для різнолігандних комплексів аргентуму, що включають нейтральний “базовий” ліганд, і для ВКС кратність зв’язку змінюється симбатно. У різнолігандних комплексів, у склад яких входить негативний аніон, наявність негативного заряду (AgHal<sub>2</sub><sup>-</sup>, Ag(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>3-</sup>) збільшує рухливість d-електронів металу, що приводить до зміцнення дативного  $\pi$ -зв’язку ( $d_{\pi} - d_{\pi}$ ). При цьому електроноакцепторність атома сульфуру значно нейтралізується, порядок зв’язку C – S стає меншим, ніж у молекулі вільного C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>NSH, на кратність зв’язку в якому впливає також внутрішньомолекулярний водневий зв’язок.

Порівнюючи електронні спектри поглинання сполук Hg(RS)<sub>2</sub> та HgHalRS, для яких спостерігається різний гіпсохромний зсув основної смуги поглинання в залежності від природи галогеніду, автори [1] вважають, що тіооксин в цих сполуках проявляє бідентантну координацію.

У різнолігандних комплексах, особливо для одновалентних металів та металів з невеликим координаційним числом (менше подвоєного заряду цього йона) RSH може проявляти себе як монодентантний ліганд. При цьому азот тіооксину часто “заблокований” розчинником або компонентами фонового електроліту за рахунок утворення йонних асоціатів.

В ацетатних буферних розчинах для деяких метало-йонів при титруванні їх 8-меркаптохіноліном спочатку утворюються проміжні комплексні сполуки, які в подальшому диспропорціують з виділенням внутрішньоконкомплексних сполук [3, 6].

В аміачних буферних розчинах, приготовлених із 1M NH<sub>4</sub>OH при введенні RSH за рахунок міжмолекулярних водневих зв’язків не виключається утворення молекулярних комплексів або йонних асоціатів типу:



Наявність останніх підтверджується зміною електронних спектрів поглинання (рис. 1).

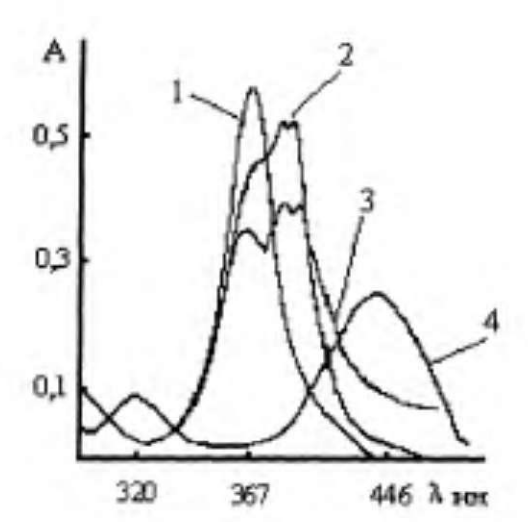
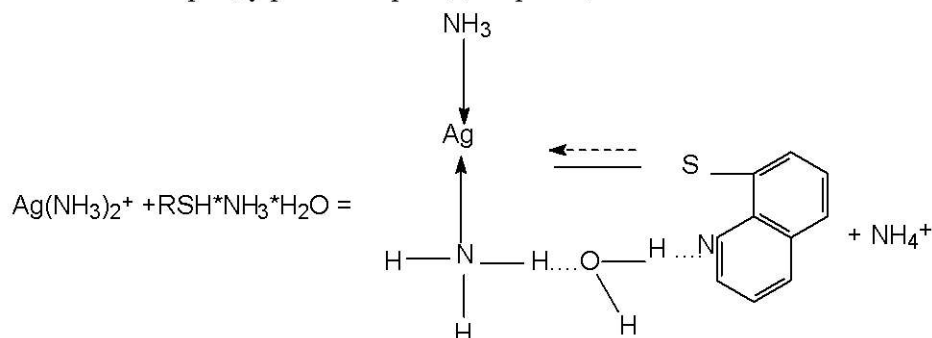


Рис. 1. Спектри поглинання  $1,25 \cdot 10^{-4} \text{M}$  водних розчинів 8-меркаптохіноліну при рН 10(1) і рН 5 (4); аміачних розчинів 8-меркаптохіноліну при рН 10 (2) і рН 8 (3).

У випадку титрування аргентуму (I) тіооксидом в аміачних буферних розчинах швидкість утворення різнолігандних комплексів набагато більша ніж швидкість утворення внутрішньокмлексних сполук (термодинамічно можливого процесу). Згідно отриманих співвідношень найбільш ймовірно, у розчині проходить реакція:

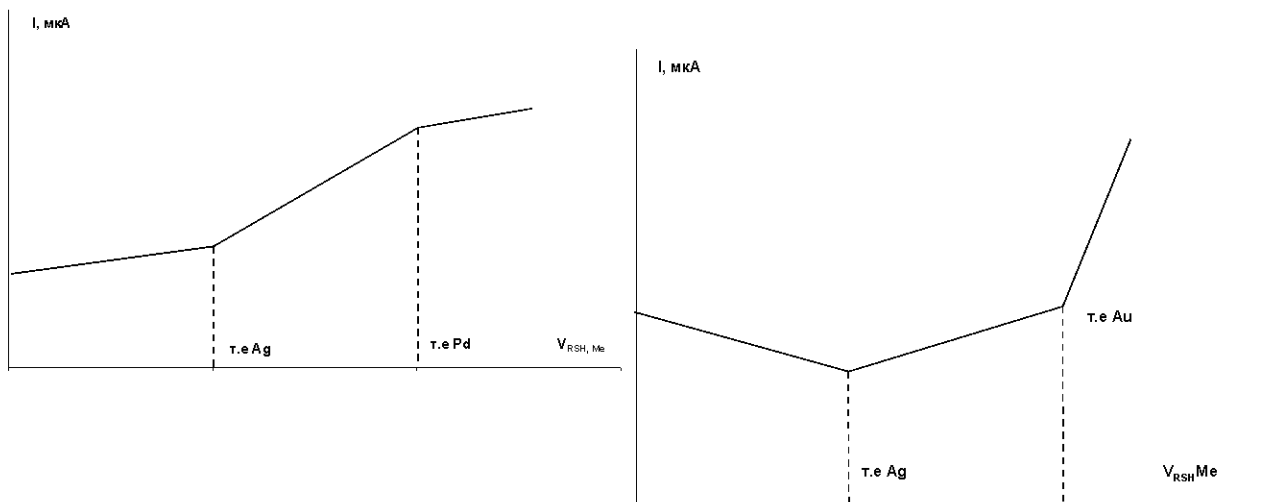


Скоріше за все, при висушуванні цього продукту аміак йонного асоціату поглинається  $\text{P}_2\text{O}_5$ . У виділеному різнолігандному комплексі, можна припустити, координований монодентантно.

В ІЧ-спектрах різнолігандного комплексу аргентуму з аміаком, “базовий” ліганд – нейтральний, і зсуви смуг поглинання у високочастотну область у відношенні до RSH, описані вище, раніше в літературі не зустрічалися. На відміну від внутрішньокмлексних сполук, у різнолігандних комплексів, згідно отриманих даних, при монодентантній координації спостерігається великий зсув високочастотної смуги. Зміщення смуги  $\nu(\text{C}-\text{S})$  в області  $1000 \text{cm}^{-1}$   $\Delta\nu$  дорівнює  $22 \text{cm}^{-1}$ .

Вивчений комплекс стійкий в гетерогенних системах і може бути рекомендований в якості нової аналітичної форми для розробки методів експресного аналізу срібловмісних матеріалів.

На фоні аміачних буферних розчинів поєднання  $\text{Ag}^+ - \text{Pd}^{2+}$   $\text{Au}^{3+} - \text{Ag}^+$  реагують з 8-меркаптохіноліном послідовно. Форма кривих амперометричного титрування з 2-ма індикаторними електродами дозволяє зафіксувати 2 точки еквівалентності.



Співвідношення компонентів в к.т.т складає  $[Ag^+]:[RSH]=1:1$ ;  $[Pd]:[RSH]=1:2$ ;  $[Au^{3+}]:[RSH]=1:3$ .

Хоча тїооксинати аргентуму менш мїцнїшї комплекси, нїж тїооксинати ауруму і паладїю, при взаємодїї вїдповїдних амїачних комплексних сполук з RSH першим осаджується рїзнолїгандний комплекс  $Ag(I)$ . Очевидно на послїдовнїсть реакцїй з 8-меркаптохїнолїном впливає неоднакова мїцнїсть амїакатїв і певна їнертнїсть амїачних комплексїв  $Pd(II)$  і  $Au(III)$ .

Дїференцїйоване тїтрування в комбїнацїях  $Ag^+-Pd^{2+}$ ,  $Ag^+-Au^{3+}$  можливе при молярних спїввїдношеннях металїв вїд 1:4 до 5:1 вїдповїдно. Отриманї закономірностї дозволили розробити методїку визначення ауруму і аргентуму в сплавах, що мїстять 55% Au і 10% Ag. Знайдено ауруму 55,15%, аргентуму 8,093%. вїдносне стандартне вїдхилення менше 0.03.

## РЕЗЮМЕ

*Електрохїмїчними методами і методом коливальної спектроскопї вивчено комплексоутворення аргентуму (I) з 8-мїркаптохїнолїном в амїачних розчинах. Склад комплексїв пїдтверджено елементним мїкроаналїзом. Показано вплив природи лїганду на положення смуг валентних коливань у рїзнолїгандних тїооксинатах аргентуму.*

## РЕЗЮМЕ

*Електрохїмїческими методами и методом колебательной спектроскопии изучено влияние комплексобразования серебра (I) с 8-меркаптохинолином в аммиачных растворах. Состав комплексов подтвержден элементным микроанализом. Показано влияние природы лиганда на положение полос валентных колебаний в разнолигандных тиооксинатах серебра.*

## SUMMARY

*A complexing of silver (I) with 8-mercaptochinolin in ammoniacal solutions been by the electrochemical methods and by the oscillatory spectroscopy method. The composition of complex is endorsed by an element microanalysis. The effect of the nature of a ligant on stretching vibrations bars of multiligand of silver is rotined.*

## ЛІТЕРАТУРА

1. Банковский Ю.А. Химия внутрикомплексных соединений меркаптохинолина и его производных. - Рига: Зинатне. - 1978.
2. Банковский Ю.А., Зуйка И.В. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. - 1971. - №3. - С. 268-275.
3. Супрунович В.И., Сухоручкина А.С., Шевченко Ю.И. // Журн. неорган. химии. - Т.34, № 11. - С. 2845-2846.
4. Супрунович В.И., Шевченко Ю.И. // Координац. химия. - 1979. - Т.5, №8. - С. 1167-1174.
5. Шевченко Ю.И., Бидуля Л.П. // Укр. хим. журн. - 1967. - Т.33, № 12. - С. 1229-1235.
6. Супрунович В.И., Усатенко Ю.И., Куликовская Ж.Б. // Журн. аналит. химии. - 1972. - Т.27, № 8. - С. 1492-1497.