

УДК 541.49+541.66

БУДОВА ТА ТЕРМІЧНО-ІНДУКОВАНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ КООРДИНАЦІЙНИХ СПЛУК ТИТАНУ(IV) ТА ФЕРУМУ(III) З АДАМАНТИЛ-1-ГІДРОКСАМОВОЮ КИСЛОТОЮ

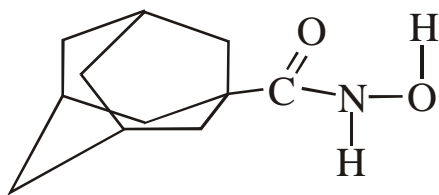
Бузаш В.М.

Ужгородський національний університет, 88000, м.Ужгород, вул.Підгірна 46

Гідроксамові кислоти та їх координаційні сполуки з перехідними металами представляють інтерес як з теоретичної [1-4], так і з практичної [5-8] точок зору. Крім того, велике сімейство координаційних сполук феруму(III) з гідроксамовими кислотами як макроциклічної, так і ациклічної будови виконують роль сидерофорів – транспортних агентів іонів Fe(III), через клітинні мембрани в численних мікроорганізмах [9].

Ряд гідроксамових кислот та їх координаційних сполук характеризуються вираженою антидотною дією, являючись реактиваторами інгібованої фосфор-органічними отруйними речовинами ацетилхолінестерази [10].

У зв'язку з цим представлялось цікавим синтезувати і вивчити склад, хімічну будову координаційних поліедрів, властивості та термічно індуковані перетворення координаційних сполук Ti(IV) та Fe(III) з адамантил-1-гідроксамовою кислотою (H-АГК):



Експериментальна частина Синтез вихідних речовин

1-Бромадамантан (I) одержують шляхом бромовання адамантану згідно [11]. Адамантан-1-карбонову кислоту (II) та її хлорангідрид (III) отримують у відповідності до [12]. Адамантил-1-

гідроксамову кислоту (IV) синтезують згідно [13] обробкою хлорангідриду (III) гідроксиламіном гідрохлоридом у присутності карбонату натрію. Отриманий продукт H-АГК (IV) плавиться з розкладом при температурі 151-153°C.

Загальна методика синтезу координаційних сполук складу $TiCl_4 \times 2H\text{-АГК}$ (V), $FeCl_3 \times 1H\text{-АГК}$ (VI) та $FeCl_3 \times 2H\text{-АГК}$ (VII)

$TiCl_4 \times 2H\text{-АГК}$ (V) та $FeCl_3 \times 2H\text{-АГК}$ (VII). Наважку хлориду металу 0,01 моля розчиняють у мінімальній кількості очищеного і висушеного [14] хлороформу додають до розчину 0,02 моля H-АГК (IV) у хлороформі при інтенсивному перемішуванні, витримують реакційну суміш при нагріванні до температури 40-45°C протягом 5-7 хв. без доступу повітря, після чого розчин охолоджують до кімнатної температури, утворений осад фільтрують, промивають кількома порціями холодного очищеного і висушеного хлороформу і висушують у вакуум-ексикаторі до сталої маси.

$FeCl_3 \times 1H\text{-АГК}$ (VI). Сполуку (VI) синтезують, як вищезгадані сполуки V і VII, використовуючи наважки $FeCl_3$ та H-АГК в кількості по 0,01 моля. Колір сполук V-VII, їх забарвлення, молярні маси та результати аналізу на вміст металу, C, H, Cl, N приведені в таблиці 1.

Фізико-хімічні методи досліджень

Визначення вмісту металів у складі сполук V-VII виконували комплексно-метричним методом [15], вміст C, H, Cl, N визначали згідно [16]. ІЧ-спектри IV-VII та продуктів їх термодеструкції реєстрували за

допомогою спектрофотометра UR-20 в інтервалі $4000-400\text{ см}^{-1}$ з використанням методик пресування досліджуваних зразків в таблетках KBr, розчиненням IV – VII в хлороформі, CCl_4 , або суспендуванням IV–VII у нуйолі (рис.7-11). Термогравами реєстрували на дериватографі OD-102 в політермічному режимі у струмені Ar зі швидкістю нагрівання $10^\circ\text{C}/\text{хв}$, в якості еталона використовували свіжо прожарений Al_2O_3 (рис.2). Дослідження термічного розкладу продуктів IV-VII здійснювали на установці, приведені на рис. 1

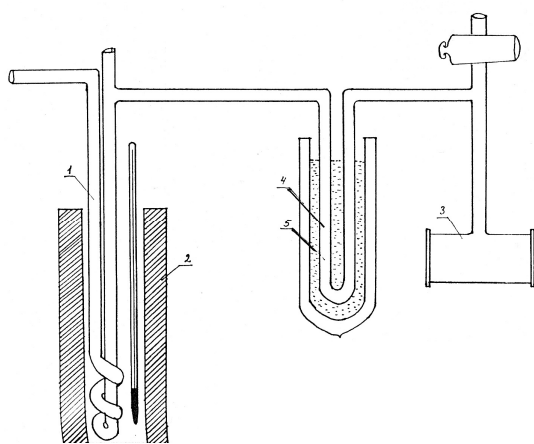


Рис.1. Установа для дослідження термічного розкладу сполук.

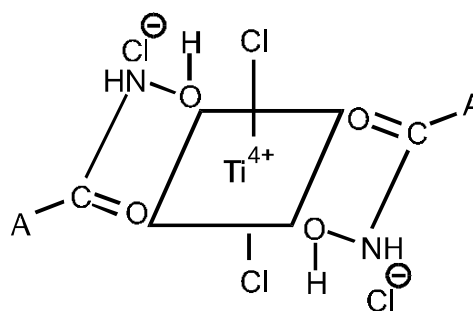
1-скляний реактор; 2-піч; 3-газова кювета для реєстрації ІЧ-спектрів; 4-вловлювач продуктів розкладу; 5-посуд Дюара для рідкого азоту.

ІЧ-спектри газоподібних продуктів термічного розкладу координаційних сполук реєструвались з використанням газової кювети (рис.1).

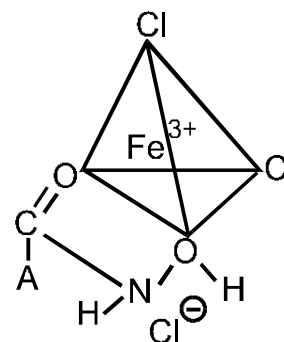
Віднесення смуг поглинання в ІЧ-спектрах Н-АГК та синтезованих продуктів V–VII дозволив виявити наступне. В ІЧ-спектрах V–VII (таблиця 2) смуги поглинання $\nu(\text{OH})$ зміщені на $20-110\text{ см}^{-1}$ у довгохвильову область порівняно з Н-АГК. Так само спостерігається довгохвильове зміщення $\nu(\text{C}=\text{O})$ у сполуках V–VII на $20-55\text{ см}^{-1}$ порівняно з Н-АГК. Крім того в сполуках V–VII частоти валентного коливання $\nu(\text{N}-\text{O})$ зсунуті по відношенню до згаданої чистоти в Н-АГК у

короткохвильову область ІЧ-спектру. Ці дані дозволяють зробити висновок про бідентантність ліганду – Н-АГК у сполуках V–VII, причому, донорними атомами в Н-АГК виступають атоми кисню карбонільної групи та угруповання –NH–OH що добре узгоджується з літературними даними [17-19].

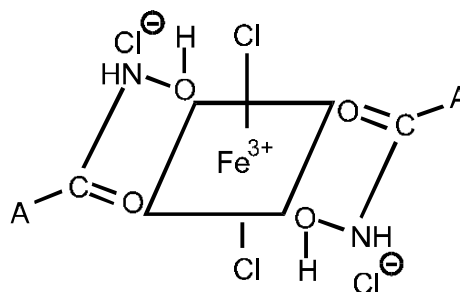
З урахуванням результатів ІЧ-спектроскопічного дослідження, синтезованим сполукам слід приписати таку будову координаційних поліедрів:



V



VI



VII

Таблиця 1. Дані елементного аналізу і деякі фізико-хімічні властивості синтезованих продуктів IV-VII

N п/п	Сполука	Mr г/мол	Забарвлення	Знайдено, %				
				C	H	Cl	M	N
1	H-АГК, IV	195,262	Біле	67,62	8,74	-	-	7,12
				67,71	8,79	-	-	7,18
2	TiCl ₄ ×2H-АГК, V	580,236	Яскраво-жовте	45,62	5,94	24,39	8,21	4,85
				45,58	5,90	24,46	8,24	4,87
3	FeCl ₃ ×1H-АГК, VI	357,468	Темно-коричневе	36,98	4,76	29,71	15,56	3,87
				36,93	4,77	29,68	15,54	3,85
4	FeCl ₃ ×2H-АГК, VII	552,730	Темно-бурий з перламутровим відливом	47,76	6,18	19,11	10,02	5,01
				47,84	6,22	19,17	10,14	5,03

N п/п	Сполука	Брутто формула	Обчислено, %					Вихід, % від теор.
			C	H	Cl	M	N	
1	H-АГК, IV	C ₁₁ H ₁₇ NO ₂	67,66	8,78	-	-	7,17	84,0
2	TiCl ₄ ×2H-АГК, V	C ₂₂ H ₃₄ Cl ₄ N ₂ O ₄ Ti	45,54	5,91	24,44	8,26	4,83	87,5
3	FeCl ₃ ×1H-АГК, VI	C ₁₁ H ₁₇ Cl ₃ FeNO ₂	39,96	4,79	29,75	15,62	3,92	88,3
4	FeCl ₃ ×2H-АГК, VII	C ₂₂ H ₃₇ Cl ₃ FeN ₂ O ₄	47,81	6,20	19,24	10,10	5,07	85,8

Таблиця 2. Віднесення найважливіших смуг поглинання в ІЧ-спектрах H-АГК та координативних сполуках V-VII, см⁻¹

N п/п	Віднесення смуг поглинання по формам коливань	Сполуки					
		H-АГК, IV		TiCl ₄ ×2H-АГК (V)	FeCl ₃ ×1H-АГК (VI)	FeCl ₃ ×2H-АГК (VII)	
		Табл. KBr	Розчин в CHCl ₃	Табл. KBr	Табл. KBr	Табл. KBr	Розчин в CHCl ₃
1	ν(NH)	3373	3450	3320	3310	3320	340
		3342	3300	3250	3240п.	3230	320
2	ν(O-H)	3150	3180	3120-	3040-	3130	3050
			3045	3070ш.	3120ш.	3060	
3	ν(>CH ₂) ν(≥ C-H)	3000	-	2920	2920	2925	
		2800		2856	2856	2870	
4	ν(>C=O), Амід III	1650	1640	1602	1630	1595	
		1605				1545	
5	ν(N-H), Амід II	1517	1520 1500	1530	1510	1505	1508
6	ν(-CH ₂ -)	1473		1460		1462	
		1380		1380		1463	
7	ν(HNC+HNO), Амід III	1286		1282	1283	1284	
8	ν(N-O)	929		948	945	950	
9	Δν(OH)	-	-	-30	-30	-20	
				-80	-110	-90	
10	Δν(C=O)	-	-	-48	-20	-55	
11	Δν(N-O)	-	-	+19	+16	+21	

Дериватограми Н-АГК, $\text{FeCl}_3 \times 1\text{H-АГК}$, $\text{FeCl}_3 \times 2\text{H-АГК}$ приведені на рис.2-4. Результати термогравіметричного дослідження приведені в таблиці 3. На підставі результатів термогравіметричного

дослідження нами запропоновано схеми термічно-індукованих реакцій розкладу як індивідуальної Н-АГК, так і координаційних сполук V-VII (рис.3-6).

Таблиця 3: Результати термогравіметричного дослідження вихідних та координаційних сполук складу Н-АГК (Адамантилгідроксамова кислота) $\text{MeCl}_x \times \text{H-АГК}$ та $[\text{Fe(АГК)}_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$

N	Сполука №	Mг г/мол	Початкова маса зразка, мг	t°С	Тип теплового ефекту	Відщеплю- вальний фрагмент	Втрата маси зразка (Δm), мг			
							експ	%	теор	%
1	Н-АГК	195,262	35,0	81	ендо.	-1 H ₂ O	1,60	4,57	3,23	9,23
				145	сильно ендо.	-A-N=C=O	22,0	69,25	31,77	90,77
2	TiCl ₄ x2H-АГК	580,236	44,0	205	екзо.	-2HCl	5,50	12,50	5,53	12,57
				240	сильно екзо.	-2ANCO	27,00	61,36	26,88	61,09
				280	ендо.	-0,5 TiCl ₄	7,20	16,36	7,19	16,35
				350	екзо.	-1 H ₂ O	1,40	3,18	1,37	3,10
				500		твер. зал. TiO ₂	3,30	7,50	3,03	6,88
3	FeCl ₃ x1H-АГК	357,468	42,0	146	ендо.	-1 HCl	4,30	10,24	4,28	10,20
				168	сильно екзо.	-1 ANCO	20,90	49,76	20,83	49,58
				314	екзо.	-1 HCl	4,30	10,24	4,28	10,20
				410	екзо.	-1/3 FeCl ₃	4,25	10,12	4,20	10,00
4	FeCl ₃ x2H-АГК	552,730	40,0			твер. зал. -2/3Fe ₂ O ₃	8,25	19,64	8,40	20,01
				155	ендо.	-1HCl	2,60	6,50	2,64	6,60
				178	екзо.	-1 ANCO	12,80	32,00	12,83	32,07
				198	ендо.	-1 HCl	2,70	6,75	2,64	6,60
				298	екзо.	-1 ANCO	12,80	32,00	12,83	32,07
				375	екзо.	-1 HCL	2,60	6,50	2,64	6,60
				406	екзо.	-0,5 H ₂ O	1,35	3,37	1,30	3,26
500		твер.зал. 0,5Fe ₂ O	5,20	13,00	5,12	12,80				

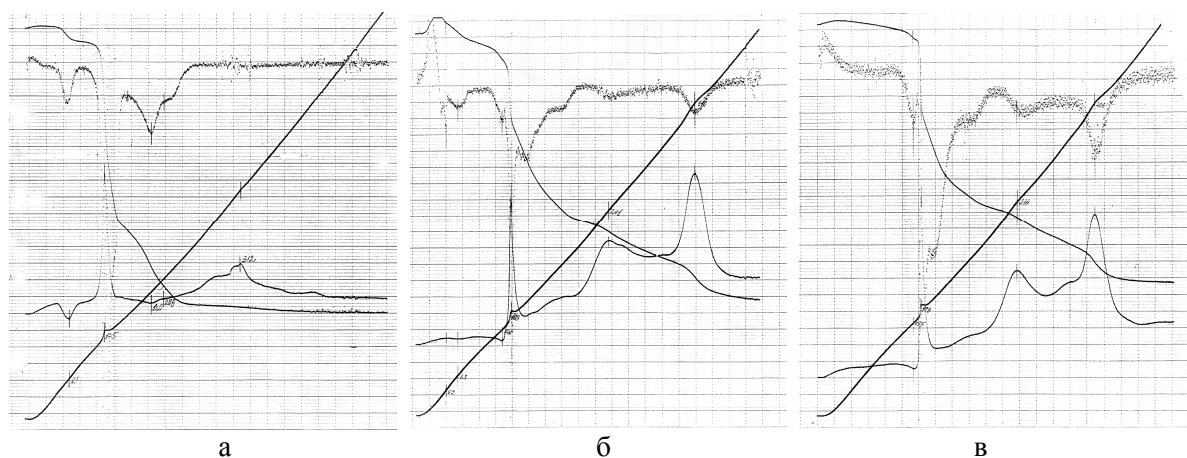


Рис.2. Дериватограми сполук: а) Н-АГК; б) $\text{FeCl}_3 \times 1$ Н-АГК; в) $\text{FeCl}_3 \times 2$ Н-АГК.

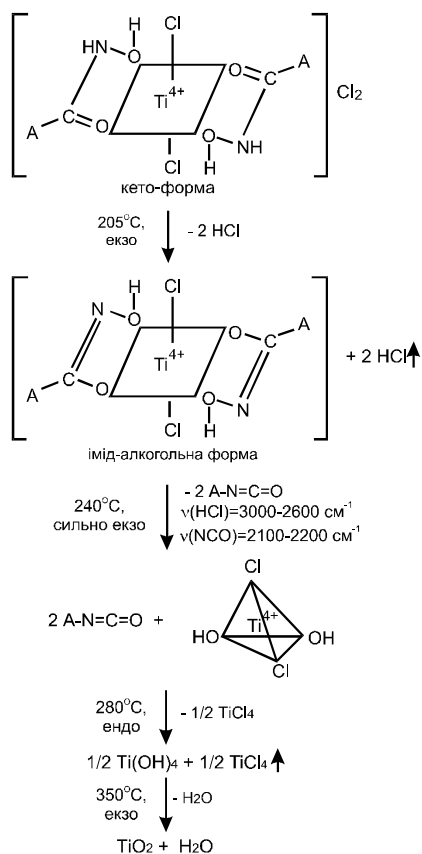


Рис.3. Схеми термічно-індукованих перетворень Н-АГК

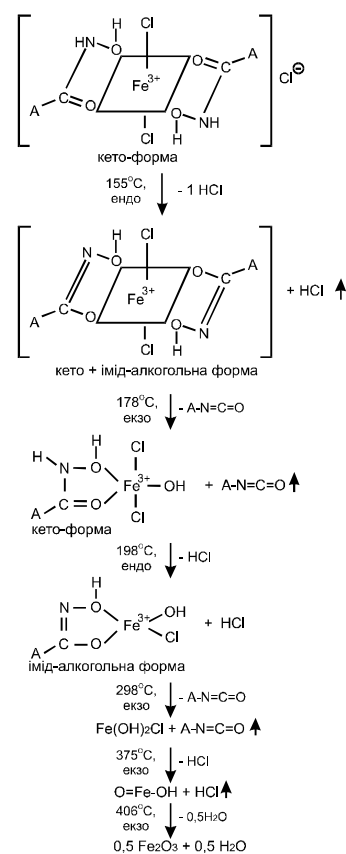


Рис.4. Схеми термічно-індукованих перетворень сполуки V

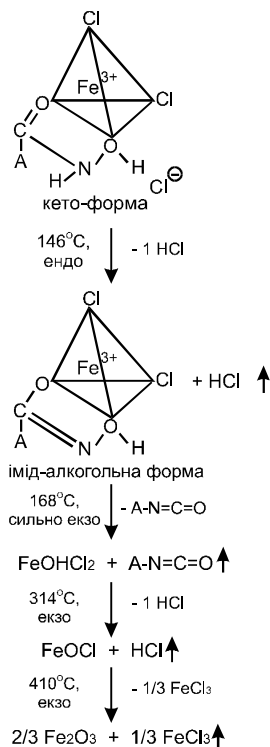
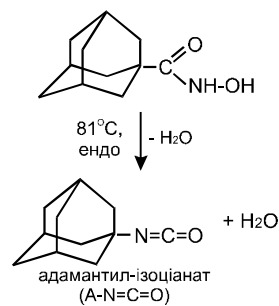


Рис.5. Схеми термічно-індукованих перетворень сполуки VI



Вторинні реакції:

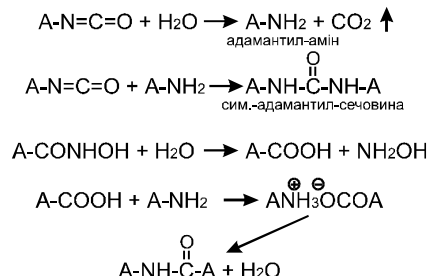


Рис.6. Схеми термічно-індукованих перетворень сполуки VII

Термічно-індуковані перетворення синтезованих продуктів

Термічно-індуковані перетворення синтезованих продуктів IV–VII досліджували за допомогою установки, яку наведено на рис.1.

Н–АГК. При підвищенні температури в пічці до 152–153⁰С починався термічний розклад Н–АГК, причому, частина продуктів виносилась із реакційної зони інертним газом і осаджувалась на холодних стінках реактора, а інша частина залишалась в нижній частині реактора. Газоподібні продукти виморожувались. На рис.7 представлені ІЧ-спектри всіх продуктів термолізу. Із рис.7 видно, що спектри продуктів термодеструкції у значній мірі відрізняються від спектру вихідної Н–АГК (спектр а). Привертає до себе увагу той факт, що ні в ІЧ-спектрі летких продуктів (спектр б), ні в ІЧ-спектрі залишку (спектр в) не спостерігається смуг поглинання, характерних для ізоціанатної групи. І лише на ІЧ-спектрі розчину (спектр г) при 2253 см⁻¹ видно смугу незначної інтенсивності, яку можна приписати валентному коливанню $\nu(\text{NCO})$ [17,19].

Аналіз отриманих даних засвідчує, що у спектрі леткого продукту, який осів на холодних стінках реактора (рис.2, спектр б), при 3335, 3263 та 3165 см⁻¹ присутні смуги поглинання валентних коливань N–H зв'язків. Перші дві смуги слід віднести, відповідно, до антисиметричних і симетричних коливань зв'язків N–H у групі –NH₂. Додатковим доказом на користь зробленого віднесення служить той факт, що для цих двох смуг поглинання задовільно виконуються емпіричне співвідношення: $\nu_{\text{сим}} = 345,3 + 0,876\nu_{\text{антисим}}$, виведене для ІЧ-спектрів значного числа первинних амінів [17].

Із ІЧ-спектрів виморожених продуктів (рис.7, спектр е) видно, що дану фазу складає, в основному, CO₂ (інтенсивна смуга при 2330–2380 см⁻¹) і H₂O (дублетні смуги при 3600 і 3700 см⁻¹). Таким чином, при нагріванні Н–АГК утворюється 1-адамантил-ізоціанат згідно перегрупування Лосеня (рис.6). Однак у присутності водяної

пари ANCO вступає у вторинні перетворення з утворенням 1-адамантиламіну та CO₂, які ідентифікуються ІЧ-спектрально.

ІЧ-спектр нелеткого залишку (рис.7, спектр в) у значній мірі відрізняється від спектру летких продуктів. Так, в області 3344 см⁻¹ спостерігається лише одна смуга валентних коливань зв'язків N–H. Можна припустити, що ця смуга відноситься до коливань зв'язків N–H у вторинному аміді, так як в області 1623 і 1520 см⁻¹ спостерігаються інтенсивні смуги поглинання, які можна віднести до валентного коливання $\nu(>\text{C}=\text{O})$ та деформаційного коливання $\delta(\text{NH})$ відповідно. Таким вторинним амідом може бути симетрично заміщена діадамантил-сечовина (див. схему термолізу Н–АГК) – продукт взаємодії 1-адамантил-ізоціаната та 1-адамантиламіну. В ІЧ-спектрі (рис.7, спектр в) окрім зазначених смуг, спостерігаються інтенсивні смуги при 1550 та 1390 см⁻¹, які є характерними для карбоксильної групи –COO⁻ [19]. Очевидно, Н–АГК при підвищених температурах вступає не тільки у вищезгадані перетворення, але й реагує з водяною парою за іншим механізмом (рис.6). У присутності водяної пари, утвореної в процесі протікання перегрупування Лосеня, стає можливим протікання наступного процесу, пов'язаного з утворенням 1-адамантил-карбонової кислоти (див.схему термолізу Н–АГК). Утворена 1-адамантил-карбонова кислота, взаємодіючи з наявним у реакційній суміші 1-адамантил-аміном, утворює адамантил-1-карбоксилат-адамантил-1-амонію [A-NH₃⁺][COA]⁻. ІЧ-спектр такої солі повинен володіти двома характеристичними групами смуг. Перша з них – смуги карбоксилу, відзначені нами вище (при 1550 та 1390 см⁻¹), друга – смуги валентних коливань групи –NH₃⁺. Як це видно із рис.7, у спектрі в у області 3025 см⁻¹ спостерігається поглинання, яке слід приписати групі –NH₃⁺ [19]. Спостережувана при 3670 см⁻¹ смуга поглинання у спектрі розчину продуктів термолізу Н–АГК (рис.7, спектр г), ймовірно, відповідає валентним коливанням $\nu(\text{OH})$ в утвореному за реакцією гідролізу (рис.3) гідроксиаміну [17].

TiCl₄×2 Н-АГК (V). Нагрівання координаційної сполуки V до 180⁰С у вакуумованих умовах (рис.1) призводить до незначного газовиділення внаслідок термодеструкції V. Лише при температурі 180⁰С і вище (рис.9) спостерігається значна втрати наважки зразка продукту V, яка супроводжується помітним газовиділенням. При цьому сполука втрачає жовте забарвлення і набуває білого кольору. Вивчення ІЧ-спектрів газової фракції (рис.9 б) дозволило виявити смуги поглинання в області 3715 та 3615 см⁻¹ (дублетні смуги), які можна віднести до антисиметричних та симетричних коливань молекул води, збурених водневими зв'язками [20]. Смуги в області 3000-2800 см⁻¹ слід приписати валентним коливанням зв'язків ν(-CH₂-) та ν(≡C-H) адамантильного каркасу [19]. Смуги в області 2330-2380 см⁻¹ можна віднести, згідно [17], до валентних коливань CO₂. Смугу поглинання при 2230см⁻¹ в продуктах розкладу сполуки V як при температурі 180⁰С, так і при 280⁰С слід приписати 1-адамантил-ізоціанату.

В ІЧ-спектрах продуктів термодеструкції сполуки V як при температурі 180⁰С, так і при 280⁰С (див.рис.9) спостерігається поглинання в області 2600-2800 см⁻¹, викликаних колиально-

обертальними переходами в молекулах HCl, утворених внаслідок термічно-індукованого депротонування координованої Н-АГК. При цьому (рис.4) в результаті термічного дегідрохлорування координовані молекули Н-АГК переходять із кето- в імід-алкогольну форму. Привертає до себе увагу те, що процес термодеструкції сполуки V якісно відмінний від термічного розкладу Н-АГК. Як це добре видно зі схеми термолізу сполуки V та ІЧ-спектрів летких продуктів термолізу V при 180⁰С та 280⁰С, в газовій фазі знаходиться незначна кількість води. Це можна пояснити тим, що в процесі відщеплення А-N=C=O від сполуки V у депротонованій формі, гідроксо-група практично повністю утримується центральним атомом Ti⁴⁺, утворюючи Ti(OH)₂Cl₂. У свою чергу, це і служить причиною порівняно меншої кількості вторинних термічно-індукованих перетворень за участю 1-адамантил-ізоціанату. В цьому і полягає основна відмінність в механізмі термодеструкції некоординованої та координованої Н-АГК. На підставі термогравіметричного дослідження сполуки V зроблено висновок, що кінцевим продуктом її термолізу є TiO₂.

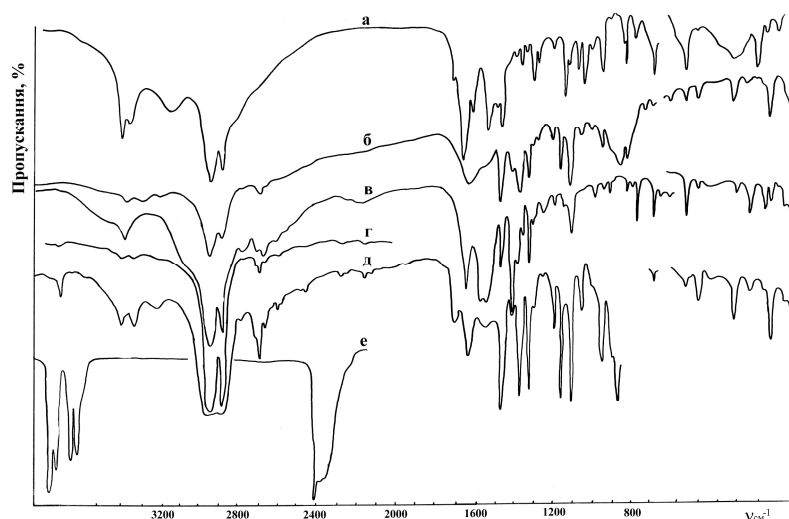


Рис.7. ІЧ-спектр продуктів термолізу Н-АГК: а) спектр Н-АГК (табл..KBr); б) спектр летких продуктів термодеструкції (табл..KBr); в) спектр важко летких продуктів термодеструкції (табл..KBr); г) спектр суміші продуктів термолізу в розчині СНCl₃ (при низькій їх концентрації); д) теж саме при 5-кратному збільшенні концентрації; е) спектр газоподібних продуктів термолізу Н-АГК

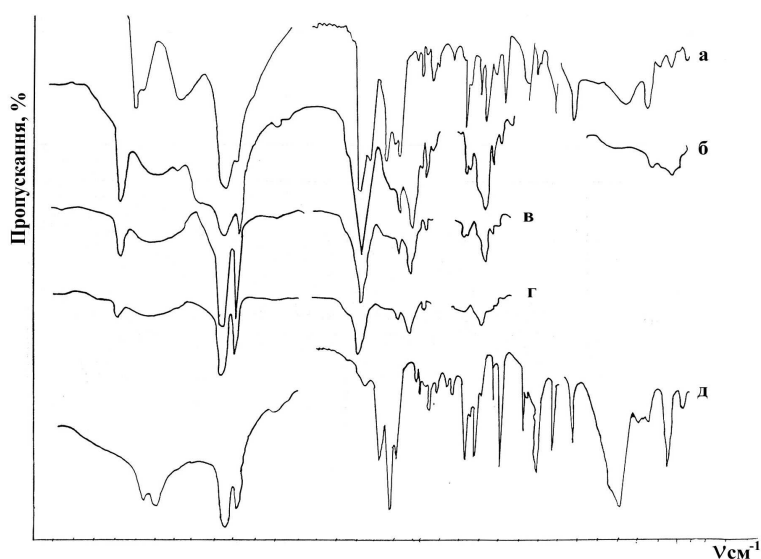


Рис.8. ІЧ-спектри: а) Н-АГК (табл.КВг); б) Н-АГК (2% р-н в CHCl_3); в) Н-АГК (0,5% р-н в CHCl_3); г) Н-АГК (0,25% р-н в CHCl_3); д) $\text{TiCl}_4 \times \text{H-AGK}$ (табл.КВ)

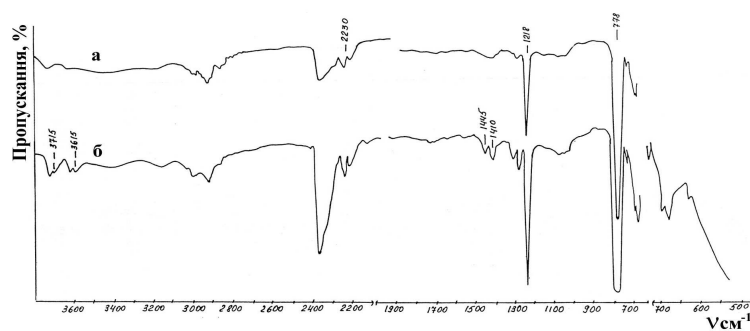


Рис.9. ІЧ-спектри $\text{TiCl}_4 \times \text{H-AGK}$: а) витриманого при 180°C ; б) витриманого при 280°C

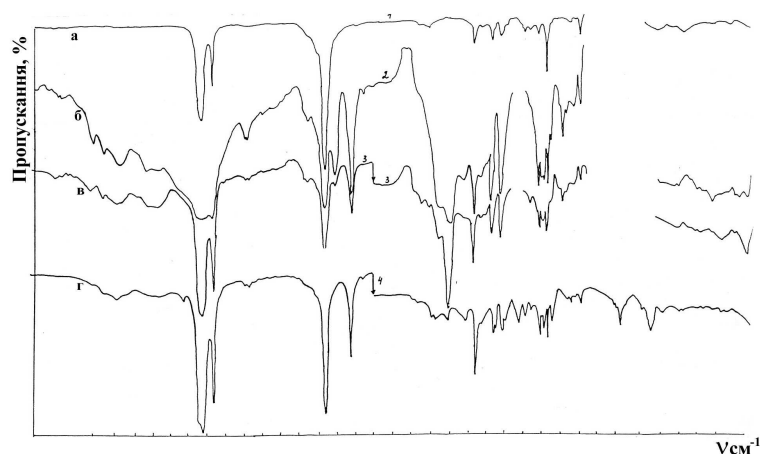


Рис.10. ІЧ-спектри розчинених продуктів термодеструкції $\text{FeCl}_3 \times 1$ Н-АГК та ANCO: а) ANCO в CCl_4 ; б) суміш продуктів термодеструкції $\text{FeCl}_3 \times 1$ Н-АГК при 180°C в розчині CHCl_3 ; в) теж саме – при у 5 разів меншій концентрації; г) теж саме – в розчині CCl_4

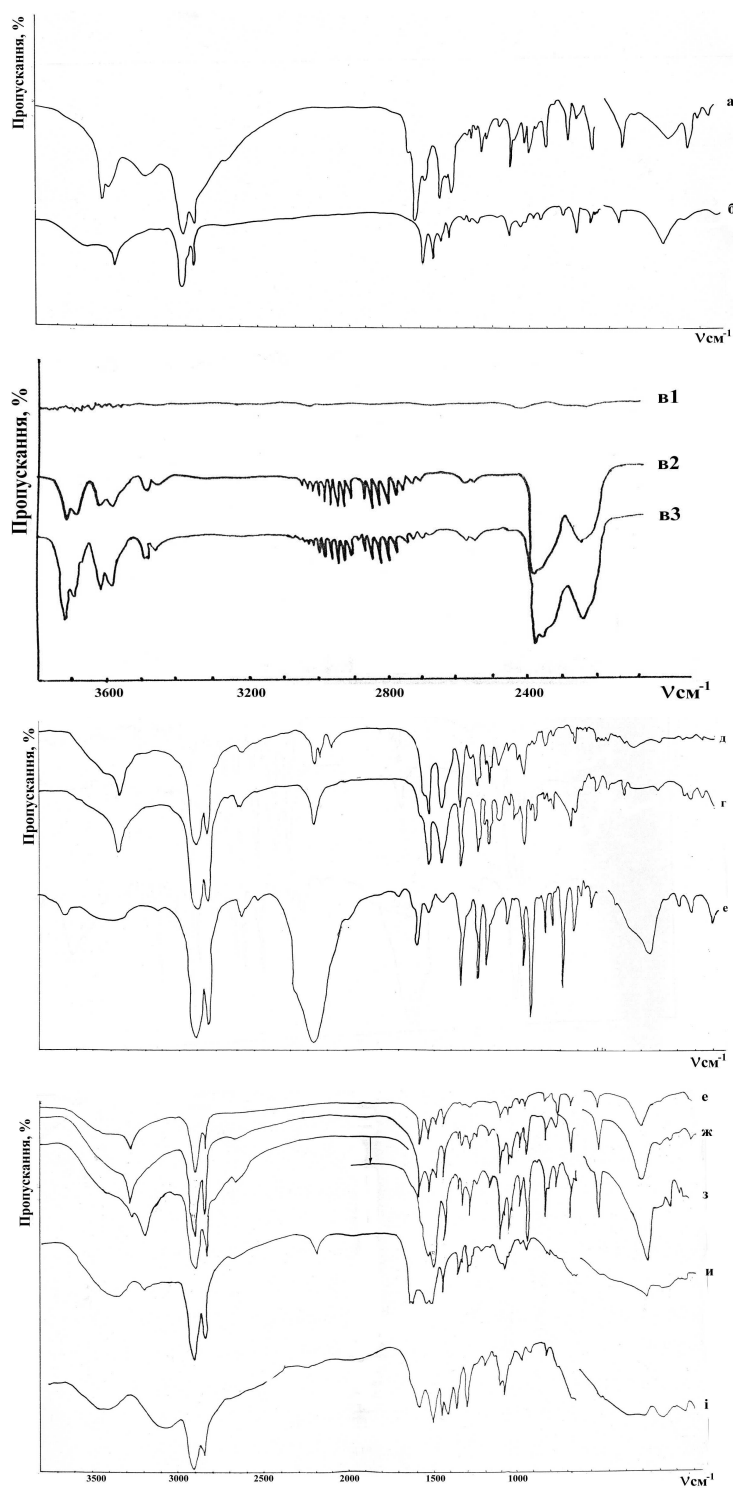


Рис.11. ІЧ-спектри: а) Н-АГК (табл.КВr); б) $\text{FeCl}_3 \times 2$ Н-АГК (табл.КВr); в) газоподібних продуктів термодеструкції $\text{FeCl}_3 \times 2$ Н-АГК (в1 – при 125°C , в2 – при 180°C , в3 – при 200°C); г) білих продуктів термодеструкції $\text{FeCl}_3 \times 2$ Н-АГК при 153°C ; д) теж саме при 200°C ; е) індивідуального A-N=C=O ; ж) темних продуктів термодеструкції $\text{FeCl}_3 \times 2$ Н-АГК, витриманого протягом 45 хв при 125°C ; з) теж саме, витриманого протягом 45 хв при 145°C ; и) теж саме, витриманого протягом 60 хв при 153°C ; і) теж саме, витриманого протягом 60 хв при 200°C

FeCl₃×1 Н–АГК (VI). Як це видно з дериватограми (рис.2) термічно-індукований процес дегідрохлорування сполуки VI відбувається з ендотермічним ефектом при температурі 146⁰С. При цьому має місце перехід координованої Н–АГК із кето-форми в депротоновану імід-алкогольну форму, яка при подальшому підвищенні температури вступає в перегрупування Лосеня з сильним екзотермічним ефектом при 168⁰С, яке відбувається на матриці координативної сполуки феруму(III) (рис.5). В результаті згаданого перегрупування Лосеня утворюється 1-адамантил-ізоціанат (рис.10) та гідроксохлорид феруму(III), який з екзотермічним ефектом при 314⁰С втрачає НСl. Утворений при цьому оксохлорид феруму(III) з екзотермічним ефектом при 410⁰С диспропорціонує на 1/3 FeCl₃ та 2/3 Fe₂O₃, що добре узгоджується з [21].

FeCl₃×2 Н–АГК (VII). Дериватограма сполуки VII приведена на рис.2 в. Результати термогравіметричного дослідження приведені в таблиці3. Дослідження механізму термодеструкції сполуки VII виконано з використанням установки, приведеної на рис.1. Для ідентифікації продуктів термодеструкції нами використано ІЧ-спектроскопічний метод. Як слідує із ІЧ-спектрів (рис.11), нагрівання сполуки VII до температури 125⁰С не призводить до помітного газовиділення. Однак, починаючи від 150⁰С спостерігається суттєве газовиділення, яке при температурі 175-200⁰С переростає в дуже сильне. При нагріванні досліджуваного зразка VII в інтервалі 145-153⁰С, а потім до 200⁰С спостерігаються суттєві зміни його ІЧ-спектрів (рис.11). Так, в значній мірі зменшується інтенсивність смуги при 3287-3284 см⁻¹, яку ми приписали валентним коливанням зв'язку ν(NH), зменшується також інтенсивність смуги ν(C=O) при 1589 см⁻¹. Окрім того, в ІЧ-спектрі з'являється ряд нових смуг поглинання.

Зокрема, при 3410 см⁻¹ спостерігається смуга невеликої інтенсивності, виникає інтенсивна смуга при 3203 см⁻¹, а також смуги при 2800, 1548, 1509 см⁻¹ і ряд нових смуг в області 550-400 см⁻¹.

У спектрі (рис.11 и), одержаному при нагріванні зразка VII при 153⁰С протягом 1

години спектральні зміни є ще суттєвішими. Крім згаданих смуг, в ІЧ-спектрі з'являються нові смуги при 2205, 1641, 1628 см⁻¹ та ряд інших смуг, що свідчить про термодеструкцію координативної сполуки VII. В ІЧ-спектрі газоподібних продуктів розкладу зразку VII (рис.11, в1-в3) з'являються смуги при 2250 см⁻¹, складна смуга в області 2350-2380 см⁻¹, дублетна смуга незначної інтенсивності при 2570 см⁻¹, складна смуга з яскраво вираженою обертальною структурою в області 2650-3050 см⁻¹, дублетна смуга в області 3475 см⁻¹, а також дві дублетні смуги при 3600 і 3700 см⁻¹.

У процесі термодеструкції речовини VII при 153⁰С і вище виділяється білий продукт, що осідає на холодних стінках реактора, і темний залишок. На рис.11 г,д приведені ІЧ-спектри білих продуктів термодеструкції комплексу VII, які осіли на холодних стінках реактора. Смуга поглинання в області 2263-2261 см⁻¹ була відсутня як в ІЧ-спекті Н–АГК, так і в координативній сполуці FeCl₃×2Н–АГК. Згідно [17-19], в даній області поглинають ізоціанати. На рис.11 (спектр е) приведено ІЧ-спектр окремо синтезованого нами 1-адамантил-ізоціанату.

Порівняння ІЧ-спектрів білих продуктів термолізу зразка VII та 1-адамантил-ізоціанату виявило високий ступінь їх схожості, що підтверджує запропоновану нами схему термолізу сполуки VII, в результаті якої за реакцією Лосеня утворюється 1-адамантил-ізоціанат (рис.4).

Із дериватограми сполук V і VII (рис.2), даних таблиці 3 та схем термолізу V і VII (рис.3,5) видно, що механізми термодеструкції FeCl₃×2Н–АГК і TiCl₄×2Н–АГК дещо відмінні: перегрупування Лосеня на матриці координативної сполуки титану(IV) протікає в одну стадію, а феруму(III) – у дві стадії, причому різниця в температурах між першою і другою стадіями становить 120⁰С.

Аналіз ІЧ-спектру білого продукту дозволив виявити, що в процесі термодеструкції продукту VII утворюються, окрім 1-адамантил-ізоціанату, й деякі інші продукти. Так, в області 3346-3343 см⁻¹, а також при 3430 см⁻¹ спостерігаються смуги

поглинання, характерні для валентного коливання $\nu(\text{NH})$. Ймовірно, в продуктах термодеструкції присутні аміни, амідні та інші сполуки, що містять $=\text{NH}$ -групи. Привертає до себе увагу спектр γ (рис.11) сполуки VII, витриманої при 153°C протягом 1 години, в якому спостерігається смуга при 2205 cm^{-1} . Дану смугу поглинання, ймовірно, всього, слід приписати валентному коливанню координованої ізоціанатної групи: $\text{Fe}^{3+}-\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{A}$. Смуга поглинання в даній області спостерігається також в ІЧ-спектрах γ, δ (рис.11) продуктів термодеструкції VII, причому, як для координованого (2203 cm^{-1}), так і не координованого (2255 cm^{-1}) 1-адамантил-ізоціанату.

Поява в ІЧ-спектрі газоподібних продуктів (рис.11, спектри в1-в3) складної смуги поглинання при $2350-2380\text{ cm}^{-1}$, а також смуг поглинання при 3600 і 3700 cm^{-1} говорить про виділення в процесі термодеструкції сполуки VII значних кількостей CO_2 та H_2O . Смуги $\nu(\text{OH})_{\text{as}}$ і $\nu(\text{OH})_{\text{s}}$ зміщені в низькочастотну область порівняно з літературними даними [20], що можна пояснити існуванням у парогазовій фазі асоціатів молекул води з молекулами CO_2 . Такі асоціати – акватовані молекули CO_2 – описані в [22].

Таким чином, проведене дослідження виявило різницю в механізмах термодеструкції некоординованої і координованої Н-АГК. У випадку некоординованої Н-АГК продукти термодеструкції вступають у взаємодію між собою і 1-адамантил-ізоціанат знаходиться в них тільки в слідових кількостях. В той час як у процесі термодеструкції координованої Н-АГК ANCO утворюється в значних кількостях. Це дозволяє зробити висновок про можливість використання термодеструкції координаційних сполук металів з гідроксамовими кислотами для здійснення препаративних синтезів сполук різного роду, в тому числі й ізоціанатів.

Література

1.Dobosz A., Dudarenko N., Fritsky I., Glowiak T., Karaczyn A., Kozlowski H., Sliva T., Swiatek-Kozlowska J. N-Bonding of the hydroxamic

function of nicel(II) and copper(II) complexce with 2-(hydroximino)propanohydroamic acid. // J.Chem.Sos., Dalton Trans. –1999. –P.743–749.
2.Swiatek-Kozlowska J., Fritsky I., Dobosz A., Karaczyn A., Dudarenko N., Sliva T., Gumienka-Kontecka E., Jerzykiewicz L. Chelating dihydroxamic acids: study of metal speciation and coordination compounds with Ni^{2+} and Cu^{2+} . // J.Chem.Sos., Dalton Trans. –2000. –P.4064–4068.
3.Дударенко М.М., Слива Т.С. Синтез та магнітні властивості координаційних полімерів міді(II) та нікелю(II) з 2-оксимінопропангідроксамовою кислотою. // Доп.НАН України. –2002. №1. –С.149–152.
4.Дударенко М.М. Координаційні сполуки нікелю(II) та міді(II) з бідентатними лігандами оксимного, амідного та гідроксаматного типів. // Автореферат канд. дис. Київ, 2002.
5.Коренман Н.М. Органические реагенты в неорганическом анализе.– М.:Химия. –1980. –448с.
6.Умланд Ф., Ясен А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексне соединения в аналитической химии. –М.:Мир. –1975. –531с.
7.Пилипенко А.Т. Органічні реактиви в неорганічному аналізі. –К.:Вища школа. –1972. –216с.
8.Бузаш В.М. Координаційні сполуки 3d-металів з біфункціональними біциклічними лігандами. // Вісник УжНУ. Серія Хімія. –1999. Вип.4. –С.57–61.
9.Inorganic Biochemistry. Edited by Eichhorn G.I. – Amsterdam–London–New–York: Elsevier Scientific Publishing. –1973. –P.167–202.
10.Франке З. Химия отравляющих веществ. –М.:Химия. –1973. Т.1. –С.280–282.
11.Landa S., Kriebel S., Knobloch E. // Chem.Listy. –1954. Vol.48. –P.61.
12.Stetter H., Schwarz M. Hirschorn A. // Ber. –1959. Vol.92. –S.1629.
13.Степанов Ф.Н., Столяров Е.С. // Ж. орган. химии. –1970. –№6. –С.360.
14.Вайсберг А., Проскауэр Э. Органические растворители. –М.:Изд-во ИЛ. –1958. –236с.
15.Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. –М.:Химия. –1970. –360с.
16.Климова А.В. Основные методы анализа органических соединений. –М.:Химия. –1975. –75с.
17.Nakamoto K. Infrared spectra inorganic and coordination compounds. –New–York. Wiley–Interscience. –1986. –248р.
18.Харитонов Ю.Я., Саруханов М.А. Колебательные спектры гидроксилamina и его координационных соединений. –Ташкент: ФАН. –1971. –191с.

19. Беллами А. Инфракрасные спектры сложных молекул. –М.:Изд-во ИЛ. –1963. –276с.

20. Карякин А.В., Кривенцова Г.А. Состояние воды в органических и неорганических соединениях. –М.:Наука. –1973. –176с.

21. Некрасов Б.В. Основы общей химии. –М.:Химия. –1970. –Т.3. –164с.

22. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. Т.1–3. –М.:Мир. –1969.

STRUCTURE AND THERMIC INDUCED CONVERSIONS OF COORDINATION COMPOUNDS OF TITANE(IV) AND IRON(III) WITH ADAMANTYC-1-HYDROXAMIC ACID

Buzash V.M.

Synthesis of coordination compounds $TiCl_4 \times 2 H-AГК$, $FeCl_3 \times 1 H-AГК$, $FeCl_3 \times 2 H-AГК$, where H-AГК, their structure, properties, thermal induced conversions involving data of IR-spectra and thermogravimetical analysis has been discussed.