

Adam Króweczyński

KOMPLEKSY Ni/II / z bis/ β -ACYLOWINYLO/ AMINAMI

I / 8 -CHINOLILO- β -ACYLOWINYLO/AMINAMI

A-21-6

K-c-123

K-c-120

Praca doktorska

wykonana pod kierunkiem

Prof. dr Janusza Dąbrowskiego

W Instytucie Chemii Organicznej

Polskiej Akademii Nauk

Temat nr PAN 3.1. 03.3.

Warszawa, 1973

Biblioteka Instytutu Chemii Organicznej PAN

O-B.83/74



90000000129179



B og 83 / 74

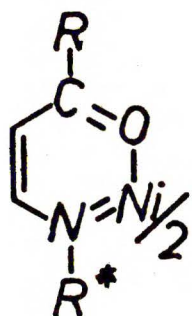
Składam serdeczne podziękowanie
Panu Prof.dr Januszowi Dąbrowskiemu
za pomoc i opiekę w czasie wykonywania
pracy.

SPIS TRESCI

	Str.
1. WSTEP	1
2. CZĘŚĆ TEORETYCZNA	3
3. CZĘŚĆ DOSWIADCZALNA	10
3.1. Synteza ligandów	10
3.1.1. Metoda otrzymywania bis / β - acylowinylo/amin	10
3.1.2. Metoda otrzymywania /8 -chinolilo- β - acylo- winylo/amin	10
3.2. Synteza kompleksów	12
3.3. Badania widmowe i wyznaczenie momentów dipolowych	15
4. WYNIKI I DYSKUSJA	16
4.1. Kompleksy Ni/II/ z /8-chinolilo- β -acylowinylo/ aminami	16
4.2. Kompleksy Ni/II/ z bis/ β -acylowinylo/aminami	19
4.3. Wnioski wynikające z wartości momentów dipolowych oraz z porównania widm w podczerwieni dla obu grup kompleksów.	21
5. STRESZCZENIE	24
6. KATALOG WIDM MAGNETYCZNEGO REZNANSU JĄDROWEGO	25
6.1. Widma NMR ligandów	25
6.2. Widma NMR kompleksów	30
LITERATURA	34

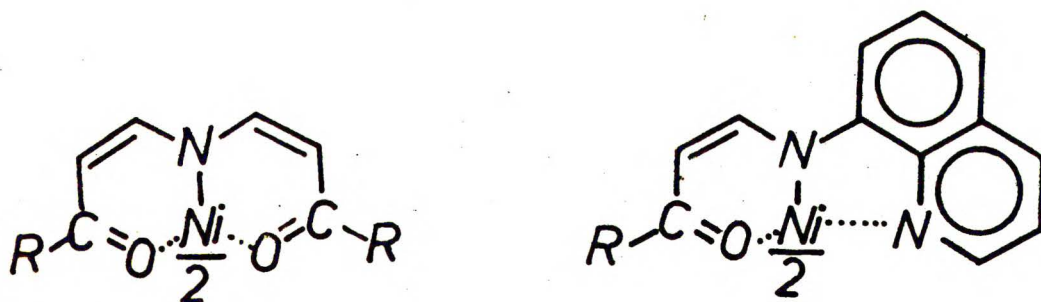
1. WSTĘP

Enaminoketony o ogólnym wzorze $\text{RCOCR}^{\text{R}^*}=\text{CR}^{\text{R}^*}\text{NHR}^{\text{R}^*}$ są szeroko znanymi ligandami dwukleszczowymi.



Tworzą one z Ni /II/ czterokoordynacyjne kompleksy, które są płaskie lub wykazują równowagę między strukturą płaską a pseudotetraedryczną.^{1-7/}

Dla enaminoketonów zawierających jako R^* grupę β -acylowinyłową /bis/ β -acylowinył /aminy/ lub 8-chinolilową - //8 - chinolilo- β -acylowinył /aminy/ istnieje możliwość ich reakcji z Ni/II/ jako ligandów trójkleszczowych z utworzeniem kompleksów oktaedrycznych:



Kompleksy takie nie były dotąd opisywane w literaturze, aczkolwiek pierwszy ligand tego typu - /bis/ β -benzoilowinył /amina/ - został otrzymany w 1888 r.^{8/}

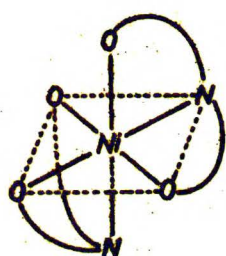
Ostatnio bis/ β -acylowinył /aminy/ były szczegółowo badane ze względu na występowanie w nich rozwidłonego wiązania wodorowego.^{9,10/}

/8-chinolilo, β -acylowinył /aminy/ jak również niektóre bis/ β -acylowinył /aminy/ zostały otrzymane przez autora po raz pierwszy.

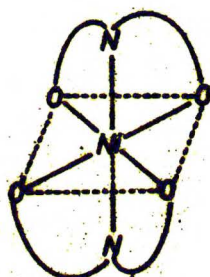
Celem niniejszej pracy jest ustalenie, czy kompleksy w.w. potencjalnie trójkleszczowych ligandów są rzeczywiście oktaedryczne oraz zbadanie w ilu i w jakich z pośród możliwych do istnienia struktur one występują.

2.CZEŚC TEORETYCZNA

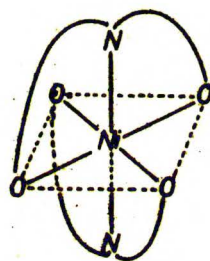
Dla kompleksów oktaedrycznych zawierających dwa jednakowe, liniowe, symetryczne /t.zn. zawierające dwa identyczne podstawniki przy centralnym atomie donorowym/ ligandy trójkleszczowe, jakimi mogą okazać się m.in. bis/ β -acylowinylo/aminy / możliwe jest występowanie trzech izomerów:



u - cis



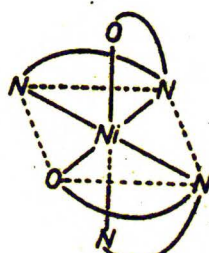
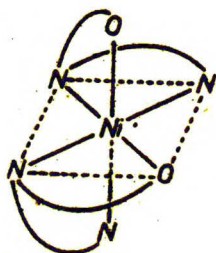
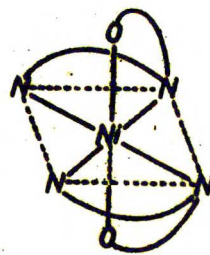
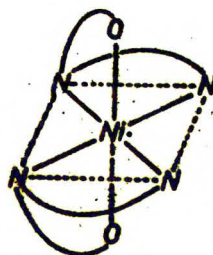
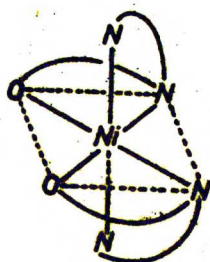
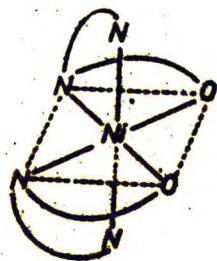
s - cis



trans

z których izomer u-cis jeśli istnieje , to w formie dwóch enancjomerów.

O ile ligandy są asymetryczne /jakimi np. mogą być/ β -chinolilo, - β -acylowinylo/aminy/, liczba izomerów jest znacznie większa. Dla formy u-cis istnieją trzy pary enancjomerów:



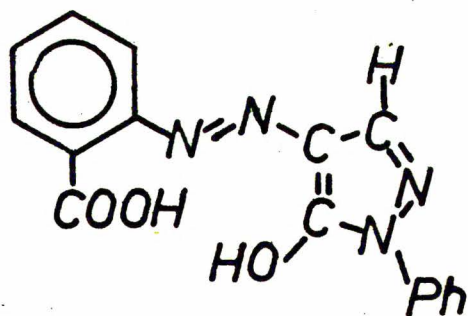
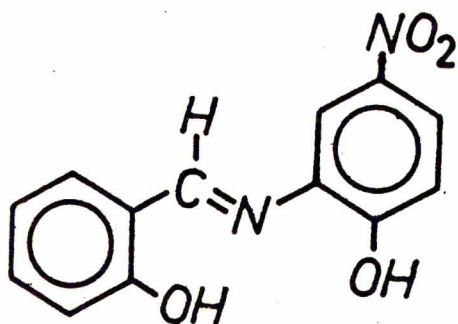
Rodzaj koordynacji w kompleksach tworzonych przez trójkleszczowe ligandy zależy w istotny sposób od ich budowy. Zależność ta jest jednoznaczna tylko w przypadku płaskości pierścieni chelatowych. O ile warunek płaskości pierścienia jest spełniony, rodzaj utworzonego kompleksu zależy wyłącznie od hybrydyzacji centralnego, donorowego atomu ligandu. Płaska hybrydyzacja sp^2 powoduje powstanie struktury trans, natomiast niepłaska sp^3 - cis.

Jeśli pierścienie chelatu nie są płaskie, budowa utworzonego kompleksu nie jest określona jednoznacznie, ponieważ wtedy istnieje możliwość powstania mieszaniny wszystkich potencjalnych izomerów/p. str 8/.

Podane poniżej literaturowe przykłady stanowią doświadczalne uzasadnienie powyższych rozważań.

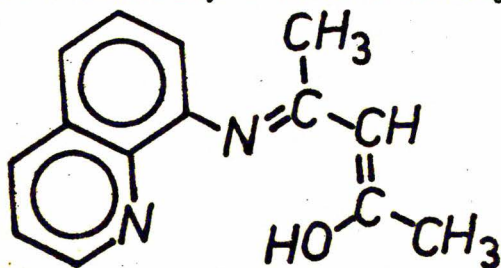
Kompleksy z ligandami koordynującymi wyłącznie "trans", tj. o płaskich pierścieniach chelatowych i z hybrydyzacją sp^2 centralnego, donorowego atomu ligandu, opisywali po raz pierwszy P. Pfeiffer i S. Saure.^{12,13/}

Badali oni chelaty chromu /III/ z barwnikami azometinowymi i azowymi:



i przeprowadzili częściowy ich rozdział na antypody optyczne przez utworzenie diastereoizomerycznych soli z optycznie czynną zasadą, jednak przypisali tym związkom niewłaściwą strukturę. Ponowną, poprawną interpretację ich wyników podali A. E. Martell i M. Calvin.^{14/}

Znaczną liczbę "płasko koordynujących" ligandów stanowią 2,6 dwupodstawione pochodne pirydyny lub pirazyny jak np. 2,6 dwu/ α -pirydylo/ pirydyna^{15/} 2,3,5,6, cztero / α -pirydylo/ pirazyna^{16/}, iminowe pochodne dwualdehydu 2,6 pirydynowego^{17,18/} lub 2,6 dwuacylopirydyn^{19/} jak również kwas 2,6 pirydynodwukarboksylowy^{20/}. Do tej grupy ligandów zaliczają się również aldiminy i ketiminy otrzymane z odpowiednio podstawionych aldehydów /ketonów/ i amin jak np.: 8- / α -pirydylo-metylenoimino/ chinolina otrzymana z aldehydu α - pikolinowego i 8 - aminochinoliny. Jej kompleks z Fe /II/ został rozdzielony na antypody optyczne, co jest argumentem na korzyść budowy trans^{17/}. Otrzymano również i rozdzielono na antypody optyczne szereg kompleksów z 2- / α -pirydylo-metyleno-aminometylo/ pirydyną i 8- / α -pirydylo-metyloaminometylo/ chinoliną.^{17/} Dalszymi przykładami tego rodzaju związków są produkty kondensacji aldehydu salicylowego lub o- aminobenzoesowego z hydrazydami kwasów karboksylowych 21,22 oraz aldehydu salicylowego z aminokwasami^{23/}. Lions i Martin przypisali strukturę iminową / a zatem dającą kompleksy trans/ produktowi kondensacji 8-aminochinoliny z acetyloacetonem :



nie podając dowodów struktury ani ligandu ani otrzymanego przez nich kompleksu z Ni /II/^{24/}.

Znaczna liczba publikacji jest poświęcona badaniom strukturalnym kompleksów metali przejściowych z tio- i selenosemikarbazonami odpowiednio podstawionych aldehydów i ketonów^{25-39/}. Dla szeregu chelatów jak np.: kompleks Ni/II/z tiosemikarbazonem aldehydu izochinolinowego,^{25/} kompleksów Fe/III/, Co/III/, Cr/III/ z selenosemikarbazonem aldehydu salicylowego^{29/}, Cr/III/ z tiosemikarbazonem kwasu pirogronowego^{32/}, Co/III/, Ni/II/, Fe/II, III/, Cu/II/ z selenosemikarbazonem kwasu pirogronowego^{33/} przeprowadzono analizę rentgenograficzną, która wykazała budowę trans tych związków. Tą samą strukturę przypisano innym, analogicznym kompleksom tego rodzaju.^{26, 27, 28, 30, 31, 34, 35, 36, 37, 38, 39/} Do tej grupy ligandów zaliczają się również dwupeptydy.^{40/}

Znane są ligandy koordynujące wyłącznie "wicynalnie" jak np.:

2,2'-dwi/dwuetylofosfino/trójfenylofosfina^{41/} i 2,2'-dwi/dwufenyloarsino/trójfenyloarsina.^{42/}

Pierścienie utworzonych przez nie chelatów są płaskie, natomiast centralny atom donorowy ma niepłaską hybrydyzację sp.³ Odwrotna sytuacja występuje w cząsteczce kompleksu Ni/II/z 1-salicylidenoimino, 3-(1;2'-etylenoamino)propanem.^{43/} Wszystkie wiązania aldiminowego atomu azotu leżą w jednej płaszczyźnie, natomiast pierścienie chelatowe zawierające łańcuch propanowy nie mogą być płaskie ze względu na naprężenia kątowe, co uniemożliwia istnienie kompleksu w formie trans.

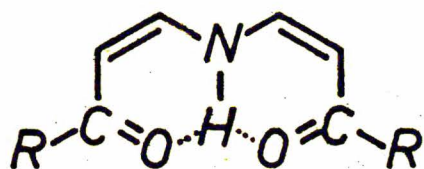
Istnieją także ligandy należące równocześnie do obu grup. W reakcji z kationami metali przejściowych dają one mieszaniny kompleksów cis i trans. Ich centralny atom donorowy jest zhybrydyzowany sp.³, pierścienie utworzonych chelatów są alifatyczne i mogą przybierać różne konformacje, co umożliwia tworzenie się wszystkich izomerów. Należy do nich m.in.:

siarczek β,β -dwuaminodwuetylowy /prawdopodobnie/^{44,45,46/}, dwuetylenotrójamina^{47/}, kwas iminodwuoctowy i jego N-metylowa pochodna. Dwa ostatnio wymieniony ligandy tworzą wprawdzie z Co/III/ wyłącznie kompleksy obu form cis^{48/}, jednak mieszane kompleksy Co /III/ z tymi kwasami i dwuetylenotrójaminą występują także w formie trans.^{20/} Dwuetylenotrójamina daje w reakcji z Co/III/ mieszaninę wszystkich możliwych izomerów. Istnienie ich zostało potwierdzone rozdzieleniem na poszczególne indywidua.^{49/}

Badane w niniejszej pracy kompleksy Ni/II/ z 8-chinolio- β -acylowinylo/ aminami i bis / β -acylowinylo/ aminami posiadają pierścienie chelatowe ze skoniugowanymi układami wiązań podwójnych. Ponieważ kąt między wiązaniami azot-nikiel i nikiel tlen- wynosi $\sim 90^\circ$, założenie płaskiej budowy pierścienia prawdopodobnie nie byłoby słuszne ze względu na wystąpienie znacznych naprężeń kątowych: $\sim 30^\circ$ dla hybrydyzacji azotu sp^2 lub $\sim 42^\circ$ dla sp^3 .

Wobec braku możliwości oceny a' priori zarówno dokładnego kształtu pierścieni chelatowych jak i typu hybrydyzacji centralnego atomu azotu wszelkie wnioski o strukturze nowych kompleksów mogą wynikać wyłącznie z badań strukturalnych.

W celu przeprowadzenia badań otrzymano w niniejszej pracy kompleksy Ni/II/ z następującymi bis/ β - acylowinylo/ aminami:



bis/ β -benzoilowinylo/amina - HI /R=Ph/,

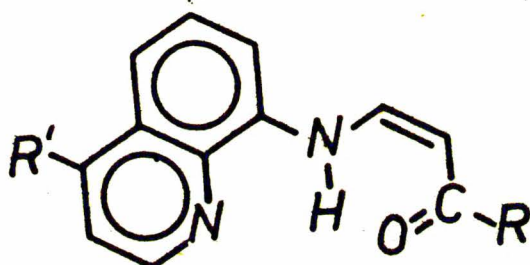
bis/ β -1-naftoilowinylo/amina - HII /R=1-Nf/,

bis/ β -piwaloilowinylo/amina - HIII /R=-Bu^t/,

bis/ β -izobutyroilowinylo/amina - HIV /R=Prⁱ/

bis/ β -dwumetylofenyloacetylowinylo/amina - HV /R=-CMe₂Ph/

oraz z następującymi / β -chinolilo- β -acylowinylo/aminami:



/ β -chinolilo- β -piwaloilowinylo/amina - HVI /R=Bu^t, R'=H/

/ β -[4metylochinolilo]- β -piwaloilowinylo/amina - HVII /R=Bu^t, R'=Me/,

/ β -[4metylochinolilo]- β -acetylowinylo/amina - HVIII /R=-Me, R'=Me/

/ β -[4metylochinolilo]- β -1-naftoilowinylo/amina - HIX /R=1-Nf, R'=Me/

/ β -[4metylochinolilo]- β -izobutyroilowinylo/amina - HX /R=i-Pr, R'=Me/

/ β -chinolilo- β -dwumetylofenyloacetylowinylo/amina - HXI /R=CMe₂Ph, R'=Me/

/ β -[4metylochinolilo]- β -d-kamfoilowinylo/amina - HXII. /R=d-1,2,2,3-czterometylocyklopentyl-1, R'=Me/.

W celu zbadania struktury tych kompleksów wykonano i zinterpretowano ich widma oraz wyznaczono momenty dipolowe dwóch spośród nich.

3. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

3.1. Synteza ligandów

3.1.1. Metoda otrzymywania bis/ β -acylowinylo/amin.

Syntezy związków HI, HII i HIV zostały już opisane. ^{8,9,10/}

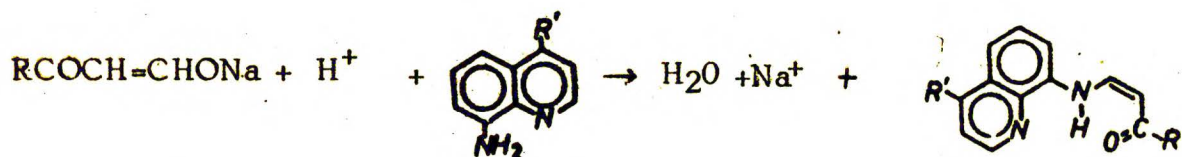
Ligandy HII i HV zostały otrzymane analogiczną metodą z odpowiednich metyloketonów: α -acetylnaftalenu i 3 metylo, 3 - fenylbutanonu. ^{250/}
według następującego schematu reakcji:



W obu przypadkach produktu wydzieliał się z mieszaniny reakcyjnej w postaci krystalicznej. Związek HII krystalizowano z ketonu dwuetylowego, HV - z metanolu. Wydajności reakcji odpowiednio 19 % i 10%.

3.1.2. Metoda otrzymywania /8 - chinolilo - β -acylowinylo/amin.

Ligandy HVI-HXII otrzymano w wyniku następujących reakcji:



Ogólny sposób postępowania był następujący:

do sodu molekularnego /0,1 mol/ w eterze wkraplano mieszaninę odpowiedniego metyloketonu/0,1 mol/ i mrówczanu etylu /0,15 mol/ z taką szybkością, by mieszanina łagodnie wrzała. Po zakończeniu reakcji odsączano sól sodową hydroksymetylenketonu, przemywano eterem i rozpuszczano w uprzednio przygotowanym metanolowym roztworze 8-aminochinoliny lub 8-aminolepidyny. Roztwór ten następnie zobojętniono kwasem octowym. Po 24 godz. powstały krystaliczny produkt odsączano i krystalizowano z metanolu. Ligandy HVI, HVII i HX są bardzo dobrze rozpuszczalne w metanolu i wydzielenie ich następowało po dodaniu wody do mieszaniny reakcyjnej. Związki te krystalizowano z wodnego roztworu metanolu. Najtrudniej rozpuszczalny ligand HIX krystalizowano z DMSO. Wydajność reakcji we wszystkich przypadkach wynosiła 80 - 90%. Potrzebny do syntezy ligandu XII-d-1-acetylo -1,2,2,3- czterometylocyklopentan otrzymano z d-kamfory zgodnie z metodą podaną przez H. Rupe i C.A. Kloppenburga ^{51/}.

Dane analityczne nowych ligandów przedstawiono w tablicy 1.

Potwierdzeniem ich budowy są widma NMR / str 25-29

rys.1-9/.

Tablica 1

Dane analityczne nowych ligandów

ligand	wzór sumaryczny	tt	obliczono %			znaleziono %		
			C	H	N	C	H	N
HII	$C_{26}H_{19}NO_2$	170-1°	82,76	5,04	3,71	82,57	5,22	3,55
HV	$C_{24}H_{27}NO_2$	135-7°	79,7	7,53	3,88	80,13	7,45	3,78
HVI	$C_{16}H_{18}N_2O$	110-1°	75,6	7,08	11,02	76,11	7,25	11,26
HVII	$C_{17}H_{20}N_2O$	102-3°	76,20	7,47	10,45	76,02	7,52	10,39
HVIII	$C_{14}H_{14}N_2O$	144-5°	74,3	6,20	12,40	74,3	6,18	12,43
HIX	$C_{23}H_{18}N_2O$	217-8°	82,25	5,33	8,28	82,11	5,27	8,11
HX	$C_{16}H_{18}N_2O$	79-80°	75,6	7,08	11,02	75,23	7,02	11,08
HXI	$C_{21}H_{20}N_2O$	127-8°	79,7	6,37	8,86	80,04	6,17	9,00
HXII	$C_{22}H_{28}N_2O$	141-2°	78,6	8,34	8,34	78,84	8,41	8,38

3.2. Synteza kompleksów.

We wszystkich przypadkach sposób syntezy był jednakowy; 2 mmole ligandu i 1 mmol $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ rozpuszczono we wrzącym metanolu po czym wkraplano powoli, w ciągu 10 min. roztwór 2 mmoli metanolanu sodu w metanolu. Kompleks pojawia się natychmiast, mieszaninę ogrzewa się do wrzenia jeszcze 0,5 godz, oziębia i odsącza powstały produkt. W przypadku HI, HII i HIX, które są prawie nierozpuszczalne w metanolu, stosuje się zawiesinę ligandu w tym rozpuszczalniku.

Bis/bis/ β - piwaloilowinylo/amino/nikiel /II/- Ni III₂ jest dość dobrze rozpuszczalny w metanolu, należy zatem stosować możliwie stężone roztwory do reakcji, a po jej zakończeniu mieszaninę dobrze oziębic.

Bis/bis / β - izobutyroilo/amino/ nikiel /II/ -Ni IV₂ nie wydziela się z roztworu metanolowego ze względu na bardzo dużą rozpuszczalność.

W tym przypadku mieszaninę reakcyjną odparowano do sucha i ekstrahowano n-pentanem, otrzymany roztwór oziębiono do - 70° i szybko odsączono wydzielony kompleks. Ponowna krystalizacja z n-pentanu daje analitycznie czysty produkt. Związek ten w temperaturze pokojowej rozpuszcza się bardzo dobrze w ogólnie dostępnych rozpuszczalnikach organicznych.

Kompleks NiIX₂ był krystalizowany z DMSO, ponieważ jest praktycznie nierozpuszczalny w zwykle stosowanych rozpuszczalnikach organicznych. Pozostałe kompleksy są praktycznie nierozpuszczalne w alkoholach, dość dobrze rozpuszczają się w benzenie i chloroformie tworząc, podobnie jak NiIII₂ i NiIV₂, brązowo- czerwone roztwory. Związki te można krystalizować przez rozpuszczenie ich w chloroformie i powolne wytrącanie metanolem. Wydajność tworzenia kompleksów wynosiła we wszystkich przypadkach ok. 90% z wyjątkiem Ni IV₂- ok. 60%.

Dane analityczne kompleksów przedstawiono w tablicy 2.

Jednorodność tych związków stwierdzono przy pomocy chromatografii cienkowarstwowej.

Tablica 2

Dane analityczne kompleksów

Związek	Wzór sumaryczny	t, t.	barwa w stanie stałym	obliczono %			znaleziono %		
				C	H	N	C	H	N
NiI ₂	C ₃₆ H ₂₈ N ₂ NiO ₄	245-6 ^o	zielona ^{x/}	70,7	4,62	4,58	70,7	4,56	4,54
NiII ₂	C ₅₂ H ₃₆ N ₂ NiO ₄	253-4 ^o	brązowa	76,9	4,41	3,45	77,1	4,45	3,46
NiIII ₂	C ₂₈ H ₄₄ N ₂ NiO ₄	127-8 ^o	fioletowa ^{x/}	63,3	8,35	5,27	63,1	8,27	5,13
NiIV ₂	C ₂₄ H ₃₆ N ₂ NiO ₄	76-7 ^o	fioletowa	60,6	7,58	5,89	60,6	7,71	5,68
NiV ₂	C ₄₈ H ₅₂ N ₂ NiO ₄	147-8 ^o	fiol.-brąz.	73,9	6,72	3,60	73,9	6,63	3,61
NiVI ₂	C ₃₂ H ₃₄ N ₄ NiO ₂	231-2 ^o	szaro-ziel. ^{x/}	68,0	6,02	9,91	67,8	5,97	9,87
NiVII ₂	C ₃₄ H ₃₈ N ₄ NiO ₂	236-7 ^o	szaro-ziel. ^{x/}	68,2	6,41	9,45	68,3	6,47	9,41
NiVIII ₂	C ₂₈ H ₂₆ N ₄ NiO ₂	286-7 ^o	ciemno-ziel. ^{x/}	66,0	5,1	11,0	65,9	5,3	11,1
NiIX ₂	C ₂₆ H ₃₄ N ₄ NiO ₂	356-7 ^o	ciemno-ziel. ^{x/}	75,3	4,64	7,64	75,23	4,64	7,65
NiX ₂	C ₃₂ H ₃₄ N ₄ NiO ₂	250-2 ^o	czarno-fiol. ^{x/}	68,0	6,02	9,91	67,44	5,86	10,0
NiXI ₂	C ₄₂ H ₃₈ N ₄ NiO ₂	210-1 ^o	ciemno-ziel. ^{x/}	73,2	5,56	8,13	72,9	5,49	8,05
NiXII ₂	C ₄₄ H ₅₄ N ₄ NiO ₂	216-7 ^o	szaro-ziel. ^{x/}	72,4	7,41	7,7	72,41	7,53	7,87

x/ z polyskiem metalicznym

3.3. Badania widmowe i wyznaczenie momentów dipolowych.

Widma w podczerwieni wykonano na spektrometrze Carl-Zeiss - Jena UR-20. Do badań stosowano 0,025 M roztwory substancji w CH_2Cl_2 przy grubości warstwy 0,1 mm. Jedynie widmo związku NiIX_2 ze względu na jego praktyczną nierozpuszczalność, wykonano w KBr.

Widma magnetycznego rezonansu jądrowego zostały wykonane na spektrometrze JEOLJNM -44-100. Jako rozpuszczalnik stosowano chloroform, jako wzorzec wewnętrzny - czterometylosilan.

Momenty dipolowe kompleksów NiIII_2 i NiVII_2 wyznaczono w Instytucie Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego na podstawie pomiarów stałej dielektrycznej i współczynnika załamania światła roztworów tych substancji w CCl_4 .

4. WYNIKI I DYSKUSJA

Praca niniejsza obejmuje rezultaty badań nad dwiema grupami związków: kompleksów Ni/II z / β - chinolilo, β - acylowinylo/aminami i kompleksów Ni/II/z bis/ β - acylowinylo/ aminami. Wyniki badań nad każdą z tych dwóch grup omówione są oddzielnie.

4.1. Kompleksy Ni/II/ z / β - chinolilo- β - acylowinylo/aminami.

Z analizy elementarnej otrzymano dla wszystkich kompleksów spodziewany stosunek metal: ligand równy 1:2.

Pasmo IR grupy karbonylowej dla każdego z badanych chelatów jest przesunięte w porównaniu z pasmem odpowiedniego ligandu o 32-46 cm^{-1} w kierunku mniejszych częstości /tabl.3/.

Tablica 3

Ligand	$\nu_{\text{CO}}/\text{cm}^{-1}/$	kompleks	$\nu_{\text{CO}}/\text{cm}^{-1}/$	$\Delta\nu_{\text{CO}}/\text{cm}^{-1}/$
H VI	1643	Ni VI ₂	1600	43
H VII	1644	Ni VII ₂	1603	41
H VIII	1651	Ni VIII ₂	1605	46
H IX	1635	Ni IX ₂	1603	32
H X	1649	Ni X ₂	1604	45
H XI	1646	Ni XI ₂	1601	45
H XII	1638	Ni XII ₂	1602	36

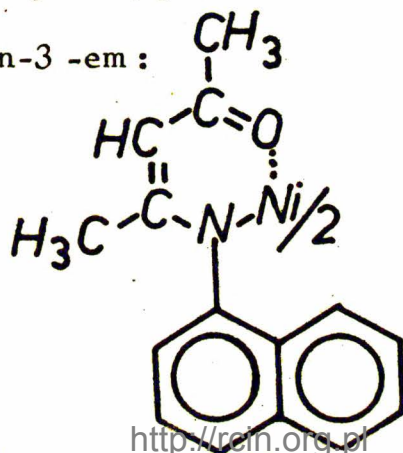
Wynika stąd, że obie grupy karbonylowe cząsteczki kompleksu są związane z metalem.

Widma NMR tych kompleksów są charakterystyczne dla związków paramagnetycznych: sygnały protonów grup R i R' są poszerzone a ich pozycja ulega dużym zmianom w porównaniu z analogicznymi sygnałami dla ligandów; sygnały pozostałych protonów tj. aromatycznych i olefinowych nie są obserwowane z powodu silnego przesunięcia paramagnetycznego lub poszerzenia linii, bądź obu tych czynników równocześnie. Szczególnie duże przesunięcie paramagnetyczne występuje dla grupy metylowej/4-Me/kompleksów Ni/II/ z / δ -/4-metylochinolilo/ β -acylowinylo/ aminami a mianowicie o ok. 9 ppm /tabl.4/.

Tablica 4

kompleks	δ 4-Me/ppm/	kompleks	δ 4-Me/ppm/
Ni VII ₂	- 9,22	Ni X ₂	-8,72
Ni VIII ₂	- 9,20	Ni XI ₂	-9,30

Przyczyną paramagnetyzmu znanych dotychczas kompleksów Ni/II/ z enaminoketonami była ich struktura pseudotetraedryczna spowodowana zawadą steryczną podstawnika przy atomie azotu ligandu 1-7/. Efekt zawady sterycznej podstawnika δ -chinolinowego/czy też δ -/4-metylocholinowego/ , nie tłumaczy tak dużych przesunięć paramagnetycznych badanych związków , ponieważ w kompleksie Ni/II/ z 2- α -naf-tyloamino/penten- 2 on-3 -em :



w którym α -naftyl stanowi niemal identyczną zawadę, forma pseudo-tetraedryczna występuje w temperaturze pokojowej w tak niskim stężeniu, że widmo NMR tego chelatu zawiera się całkowicie w zakresie 0-8 ppm przy czym obserwowane są sygnały wszystkich protonów ^{3/}. Podane w tabl. 4 przesunięcia chemiczne grupy 4-Me są zbliżone wartością do δ_{Me} oktaedrycznego kompleksu Ni/II/ z 4,4'-dwumetylo- α,α' -dwupirydylem / - 10,1 ppm/^{52/}, co wskazuje na istnienie wiązania metal - azot chinolinowy w tych kompleksach, a zatem na ich oktaedryczną strukturę.

Chromatograficzna jednorodność kompleksów, istnienie pojedynczych pasm w podczerwieni dla grup karbonylowych wszystkich chelatów, jak też pojedynczych sygnałów w widmach NMR dla grup Bu^t związków Ni VI₂ / δ = 3,43 ppm/ i Ni VII₂ / 3,60 ppm/ oraz grup 4-Me związków podanych w tabl. 4 pozwala przyjąć, że każdy z otrzymanych związków istnieje w postaci jednego stereoizomeru lub pary enancjomerów. Wynika stąd, że kompleksy te najprawdopodobniej nie występują w formie u-cis, ponieważ forma ta powinna dać trzy pary enancjomerów. Pozostaje więc możliwość struktury trans/d,l/ lub s-cis /mezo/ ; jest nieprawdopodobne, by mogła tworzyć się wyłącznie forma s-cis/d,l/, gdyż ze względu na oddziaływanie steryczne dwóch jednakowych, dużych podstawników forma ta jest mniej korzystna energetycznie.

W celu rozstrzygnięcia tej kwestii otrzymano kompleks Ni XII₂, który zawiera chiralne podstawniki d=1,2,2,3 czterometylocyklopentyl-1-owe. O ile cząsteczka kompleksu Ni /II/ z /8 chinolilo- β -acylowinylo/ aminą posiada budowę trans, powinny powstać dwa

diastereomery, o ile s-cis - powinien powstać jeden stereoizomer. Widmo IR tego kompleksu zawiera pojedyncze pasmo karbonylowe; podobnie widmo NMR zawiera pojedynczy sygnał dla protonów grupy 4-Me / $\delta = -9,30$ ppm/. Związek ten jest również chromatograficznie jednorodny. Wyniki te wskazują raczej na budowę s-cis tej grupy kompleksów, nie stanowią jednak zupełnego dowodu. Te same wyniki mogłyby wystąpić również w przypadku struktury trans, a nawet u-cis^{x/} o ile reakcja przebiegałaby stereoselektywnie lub gdyby różnice adsorpcyjnej spektralne między stereoizomerami nie byłyby wystarczające do zaobserwowania.

4.2. Kompleksy Ni/II/ z bis / β - acylowinylo/aminami.

Dla tej grupy związków stosunek metal ligand wynosi również 1:2.

Także pasmo IR grupy karbonylowej dla każdego z badanych kompleksów jest pojedyncze i przesunięte w porównaniu z pasmem odpowiedniego ligandu o ok. 40-50 cm^{-1} ,

Ligand	$\nu_{\text{CO}} / \text{cm}^{-1} /$ kompleks	Tablica 5	$\Delta \nu_{\text{CO}} / \text{cm}^{-1}$
H I	1646	Ni I ₂	1600 46
H II	1644	Ni II ₂	1600 44
H III	1658	Ni III ₂	1612 46
H IV	1665	Ni IV ₂	1615 50
H V	1660	Ni V ₂	1616 44

Wynika stąd, że wszystkie grupy karbonylowe cząsteczki chelatu są związane z metalem.

Bis / β - acylowinylo/ aminy są więc także ligandami trójkleszczowymi.

^{x/}Istnienie formy u-cis jest jednak bardzo mało prawdopodobne ze względu na szczególnie silne oddziaływanie steryczne.

Chromatograficzna jednorodność kompleksów, pojedyncze pasmo IR grupy karbonylowej dla każdego z nich jak też występowanie w widmie NMR związku Ni III₂ jednego sygnału protonów grupy Bu^t przemawia za tym, że chelaty te występują w postaci jednego stereoizomeru /trans lub s-cis/ lub pary enacjomerów/u-cis/.

W celu odróżnienia formy trans od obu form cis wykorzystano efekt nierównocенności magnetycznej grup geminalnych. W związkach typu ACG₂X, gdzie A-grupa chiralna, grupy geminalne G są magnetyczne nierównocenne i w widmie NMR mogą wystąpić odrębne sygnały protonów tych grup, jeśli różnica ich przesunięć chemicznych jest wystarczająco duża w danych warunkach rozdzielczości. Dla kompleksów Ni IV₂ i Ni V₂ geminalne grupy metylowe podstawników-CMe₂H i -CMe₂ Ph powinny być magnetycznie nierównocenne w przypadku obu struktur cis, równocenne zaś w przypadku trans.

Doświadczalnie znaleziono dla obu grup metylowych tych kompleksów po jednym sygnale $\delta = 2,45$ ppm dla Ni IV₂ / str. 30 rys.11/ i

$\delta = 3.23$ ppm dla Ni V₂ /str, 31 rys. 12 /, co wskazuje na budowę trans.

Ponieważ jednak wynik taki mógłby wystąpić również w przypadku struktur cis, o ile różnica przesunięć chemicznych byłaby zbyt mała było celowe przekonać się, czy różnica ta będzie wystarczająco duża w przypadku związków o podobnej budowie, lecz w których grupy geminalne są nierównocenne dla każdej struktury.

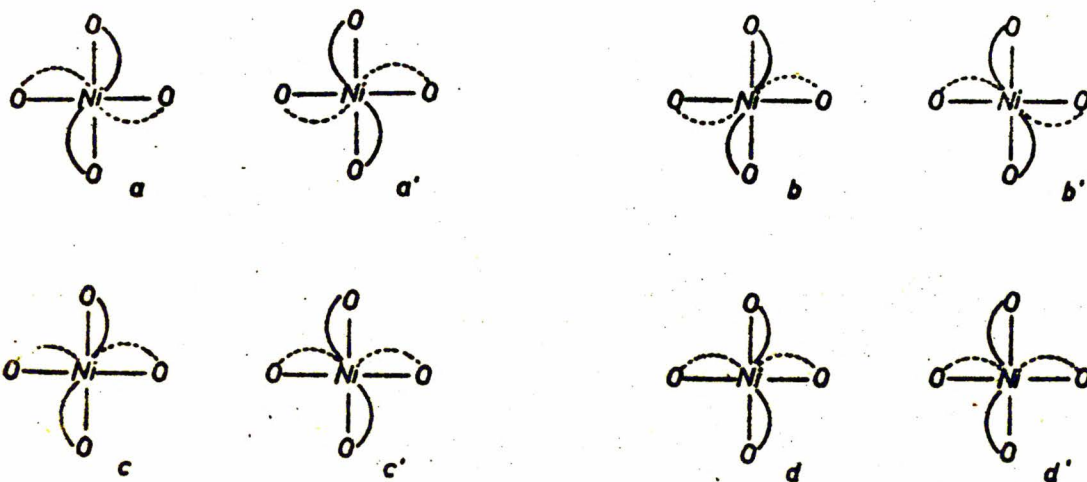
Warunek ten spełniają Ni X₂ i Ni XI₂, a ich widma NMR zawierają dla geminalnych grup metylowych po dwa sygnały odległe od siebie odpowiednio o ok. 0,5 i 1 ppm/str.32 i 33 rys.15 i 16/.

Wobec tak znacznej różnicy w przesunięciach chemicznych protonów geminalnych grup metylowych kompleksów NiX_2 i $NiXI_2$ wydaje się mało prawdopodobnym by efekt ten nie mógł być obserwowany w przypadku którejkolwiek struktury cis związków $Ni IV_2$ i $Ni V_2$.

Uzyskane wyniki pozwalają zatem przypisać kompleksom $Ni/II/$ z bis/ β -acylowinylo/aminami budowę trans.

4.3. Wnioski wynikające z wartości momentów dipolowych oraz z porównania widm w podczerwieni dla obu grup kompleksów.

Symetria kompleksów $Ni/II/$ z bis/ β -acylowinylo/aminami pozwala oczekiwać dla ich momentu dipolowego wartości 0 przy założeniu płaskości pierścieni chelatowych. Dla kompleksu $Ni III_2$ otrzymano jednak wartość $\mu = 0,79$ D. Wynik ten można wytłumaczyć odkształceniami poszczególnych pierścieni cząsteczki od płaszczyzn wyznaczonych przez metal i atomy donorowe. Dzięki tym odkształceniom cząsteczka kompleksu może istnieć w postaci czterech par enancjomerycznych konformerów:



/Przedstawiono rzuty cząsteczki kompleksu tak, by prosta łącząca atomy azotu i niklu była prostopadła do płaszczyzny rysunku. Linia ciągła oznacza ligand nad płaszczyzną, przerywana - drugi ligand pod płaszczyzną rysunku

z których cztery: c, c', d i d', ze względu na brak odpowiedniej symetrii, muszą być polarne. Konformery kompleksu w temperaturze pokojowej istnieją w szybko ustalającej się równowadze, ponieważ zarówno metody chromatograficzne jak też widmowe nie pozwalają na stwierdzenie izomerii konformacyjnej.

Dla kompleksu Ni/II/ z asymetrycznym ligandem / δ -/4-metylochinolilo/- β -piwaloilowinylo/aminą -NiVII₂ należałoby spodziewać się momentu dipolowego o niewielkiej wartości/zbliżonej do otrzymanej dla związku NiIII₂/tylko w przypadku struktury s-cis. Dla alternatywnej struktury trans można by oczekiwać znacznie większej/choć trudnej do oszacowania/wartości momentu dipolowego, gdyż w tym przypadku jego składowe wynikające z asymetrii ligandu nie kompensują się wzajemnie./Znane dotychczas kompleksy Ni/II/ zawierające w cząsteczce różne atomy donorowe i nie posiadające symetrii koniecznej dla braku momentu dipolowego wykazują jego wartość w granicach 3-10 D/.^{53/}

Doświadczenie znaleziono dla NiVII₂ wartość równą 4.21 D. Wynik ten pozwala przypisać kompleksom Ni/II/ z / δ -chinolilo - β -acylowinylo/aminami strukturę trans.

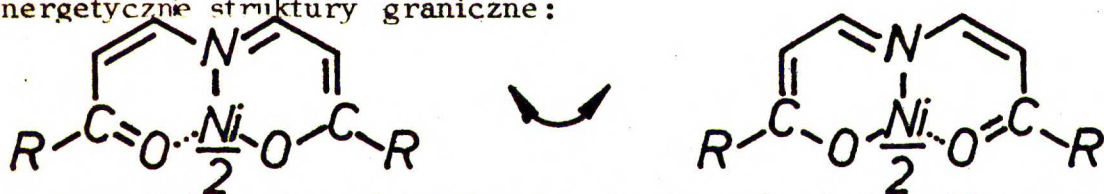
Założenie niepłaskości pierścieni enaminoketonowych jest także zgodne z danymi widmowymi w podczerwieni.

Porównanie wartości ν_{CO} kompleksów Ni /II/ z bis / β -acylowinylo/aminami - A i / δ -chinolilo- β -acylowinylo/aminami - B wykazuje, że o ile kompleksy zawierają ten sam podstawnik acylowy RCO, to ich pasma absorpcji karbonylowej występują przy zbliżonych częstościach /tabl. 6/.

Tablica 6

R	kompleks A	ν_{CO}/cm^{-1}	kompleks B	ν_{CO}/cm^{-1}	$\Delta \nu_{CO}/cm^{-1}$
1-Nf	Ni II ₂	1600	Ni IX ₂	1603	3
Bu ^t	Ni III ₂	1612	Ni VI ₂	1600	12
Bu ^t	Ni III ₂	1612	Ni VII ₂	1603	9
Pr ⁱ	Ni IV ₂	1615	Ni X ₂	1604	11
-CMe ₂	PhNi V ₂	1616	Ni XI ₂	1601	15

Przyjęcie płaskiej budowy pierścieni dla kompleksów bis /β-acylowinylo/ aminami, dla których strukturę trans można uważać za udowodnioną, oznaczałoby wystąpienie silnego efektu mezomerycznego, w którym najistotniejszą rolę powinnyby odgrywać dwie niepolarne i równoważne energetycznie struktury graniczne:



co zapewniłoby maksymalną delokalizację wiązań podwójnych; grupy CO.

istniałyby zatem w stanie pośrednim między formą ketonową i enolanową, skąd możnaby oczekiwać znacznego obniżenia wartości $\nu_{C=O}$.

Tak silnie wyrażony efekt mezomeryczny nie jest możliwy dla kompleksów Ni/II/ z /8 - chinolilo- β - acylowinylo/ aminami, dla których brak jest niepolarnych i równoważnych struktur granicznych. Powinna zatem wystąpić duża różnica między wartościami ν_{CO} tych związków. Stwierdzony doświadczalnie brak tej różnicy daje się wytłumaczyć niepłaskością pierścieni enaminoketonowych, w których dla obu grup związków, jest podobnie ograniczona delokalizacja wiązań podwójnych. Zgodnie z takim założeniem obie grupy kompleksów nie powinny znacznie różnić się krotnością wiązania CO a zatem i ν_{CO} .

5. STRESZCZENIE.

Praca niniejsza przedstawia wyniki badań dwóch grup kompleksów Ni/II/z bis/ β - acylowinylo/ aminami i / β - chinolilo- β - acylowinylo/ aminami.

Na podstawie analizy elementarnej, widm w podczerwieni i magnetycznego rezonansu jądrowego stwierdzono, że są to kompleksy oktaedryczne zawierające w cząsteczce dwa jedankowe ligandy.

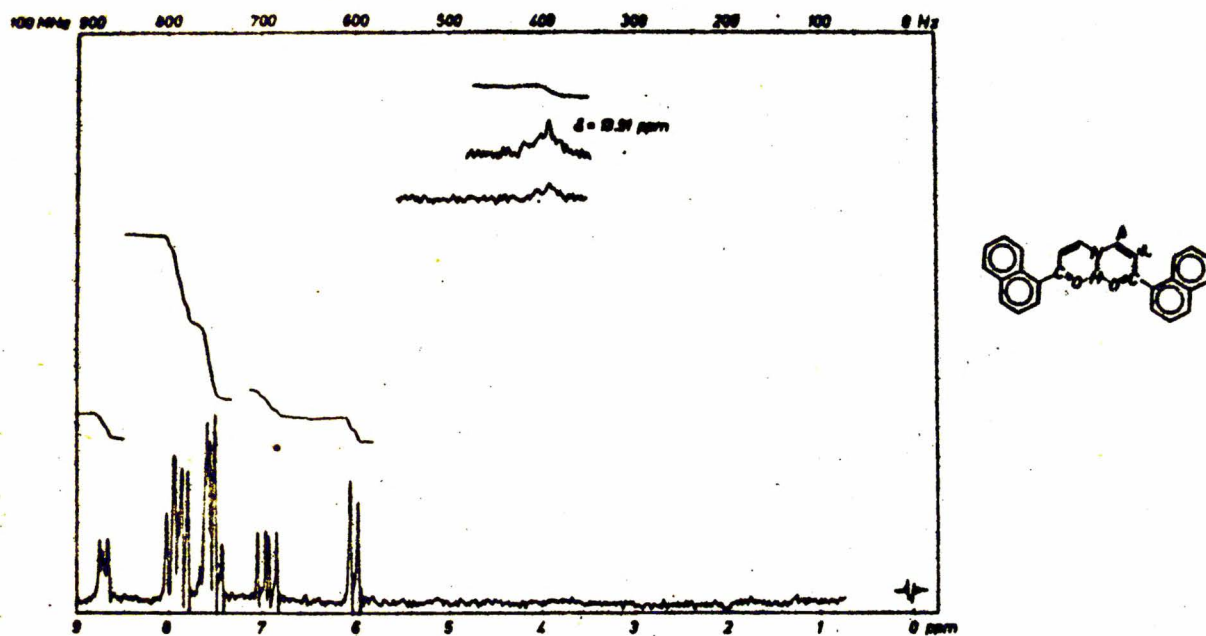
W otrzymywanych związkach dobierano podstawniki R z punktu widzenia możliwości oceny symetrii kompleksu przede wszystkim na podstawie widm NMR. Wykorzystanie efektu nierównocенności magnetycznej grup geminalnych pozwoliło przypisać kompleksom Ni/II/z bis/ β - acylowinylo/ aminami budowę trans.

Strukturę kompleksów Ni/II/ z / β - chinolilo- β - acylowinylo/ aminami badano przez określenie ilości diastereoizomerów związku Ni XII₂ zawierającego chiralny podstawnik R. Badania te dostarczyły argumentu na korzyść budowy s-cis nie stanowią jednak zupełnego dowodu tej struktury/str.19/. Decydującym argumentem jest wynik pomiaru momentu dipolowego związku NiVII₂. Duża wartość μ może być wytłomaczona jedynie budową trans.

Niezerowa wartość momentu dipolowego związku NiIII₂ daje się wytłomaczyć przez przyjęcie istnienia dynamicznych odkształceń pierścieni enaminoketonowych od struktury płaskiej. Porównanie wartości ν_{CO} dla obu grup kompleksów pozostaje w zgodności z tym założeniem.

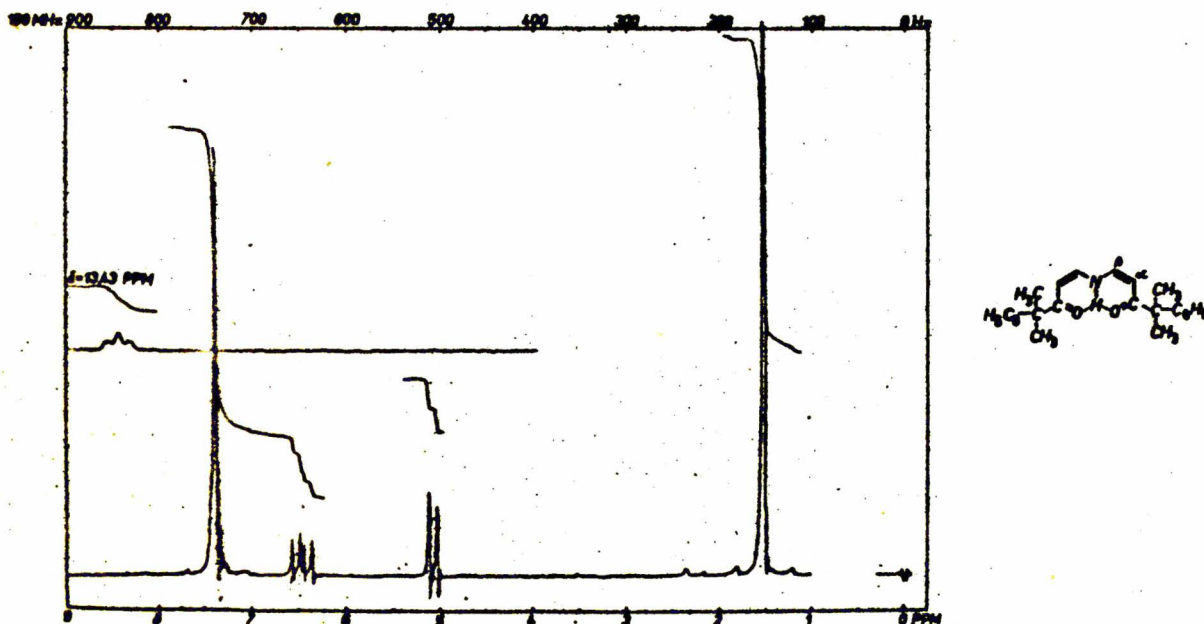
6. KATALOG WIDM MAGNETYCZNEGO REZONANSU JĄDROWEGO

6.1. Widma ligandów:



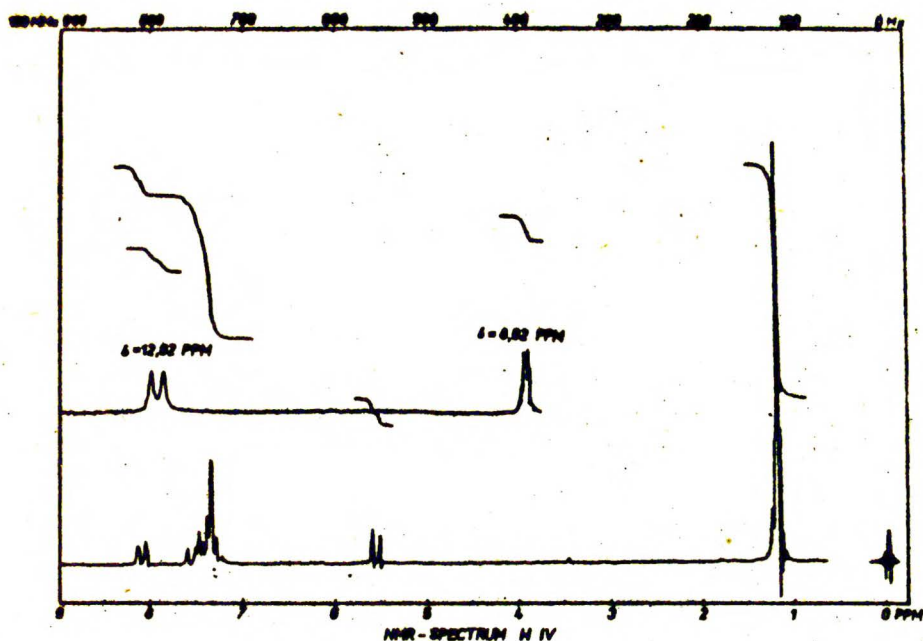
Rys. 1. Widmo ligandu HII.

Przyporządkowanie sygnałów /ppm/: $\delta_{\alpha}\text{-CH}$ -6,03, $\delta_{\beta}\text{-HC}$ -6,94
 δ_{HN} -13,91, pozostałe sygnały: 7,42-8,80

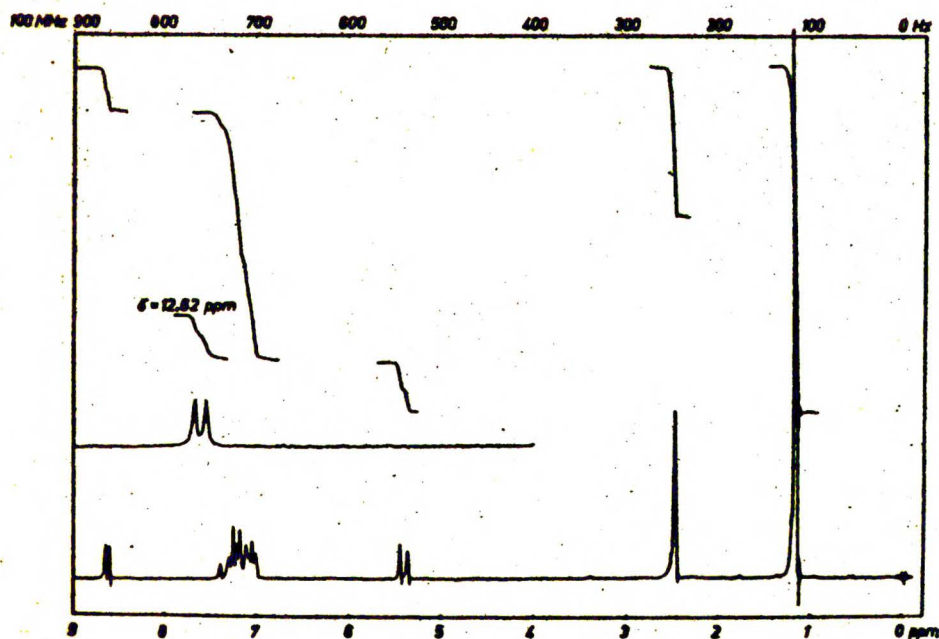


Rys. 2 Widmo ligandu HV.

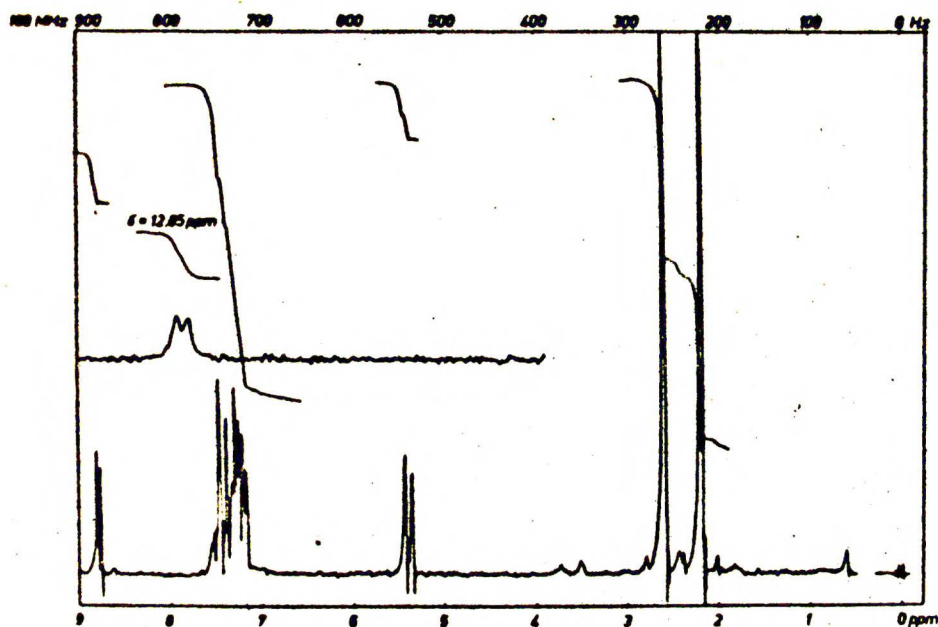
Przyporządkowanie sygnałów /ppm/:- $\delta_{\text{C/CH}_3/2}$ -1,56, $\delta_{\alpha}\text{-HC}$ -5,07
 $\delta_{\beta}\text{HC}$ -6,46, $\delta_{\text{H}_5\text{C}_6}$ -7,40, δ_{HN} -13,43



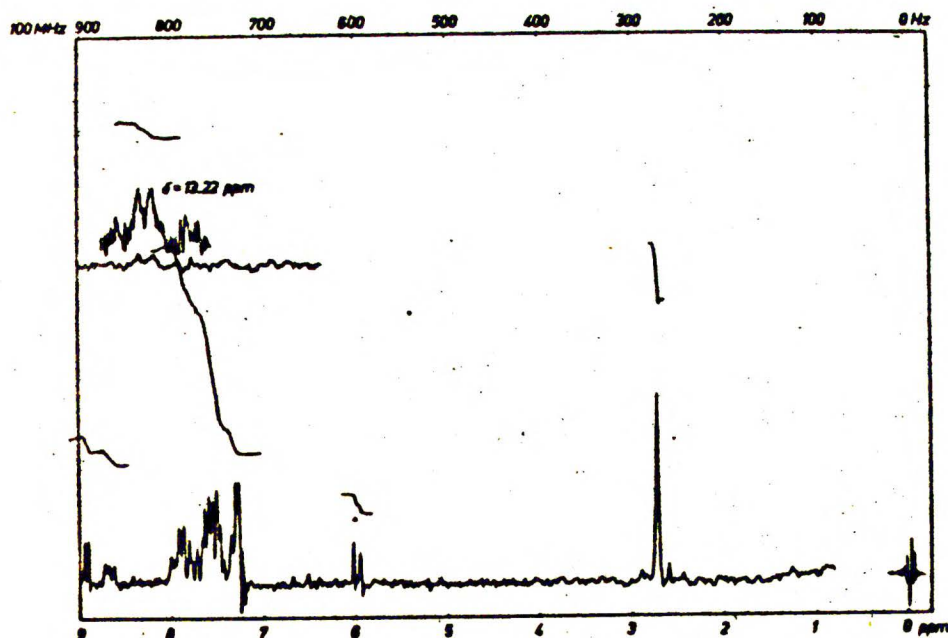
Rys.3. Widmo ligandu HVI
 Przyporządkowanie sygnałów [ppm]: $\delta C/CH_3/3=1,21$, $\delta \alpha\text{-HC}=5,55$,
 $\delta 4\text{-HC}=8,10$; $\delta 2\text{-HC}=8,92$, $\delta \text{HN}=12,92$, pozostałe sygnały :7,22-7,65



Rys.4. Widmo ligandu HVII.
 Przyporządkowanie sygnałów [ppm]: $\delta C/CH_3/3=1,20$, $\delta 4\text{-H}_3\text{C}=2,48$,
 $\delta \alpha\text{-HC}=5,42$, $\delta 2\text{-HC}=8,62$, $\delta \text{HN}=12,62$, pozostałe sygnały :6,98-7,45.



Rys.5. Widmo związku HVIII.
Przyporządkowanie sygnałów /ppm/: δ H₃CCO=2,23, δ 4-H₃C=2,63,
 δ α -HC=5,42, δ 2-HC=8,78, δ HN=12,85, pozostałe sygnały 7,10-7,60



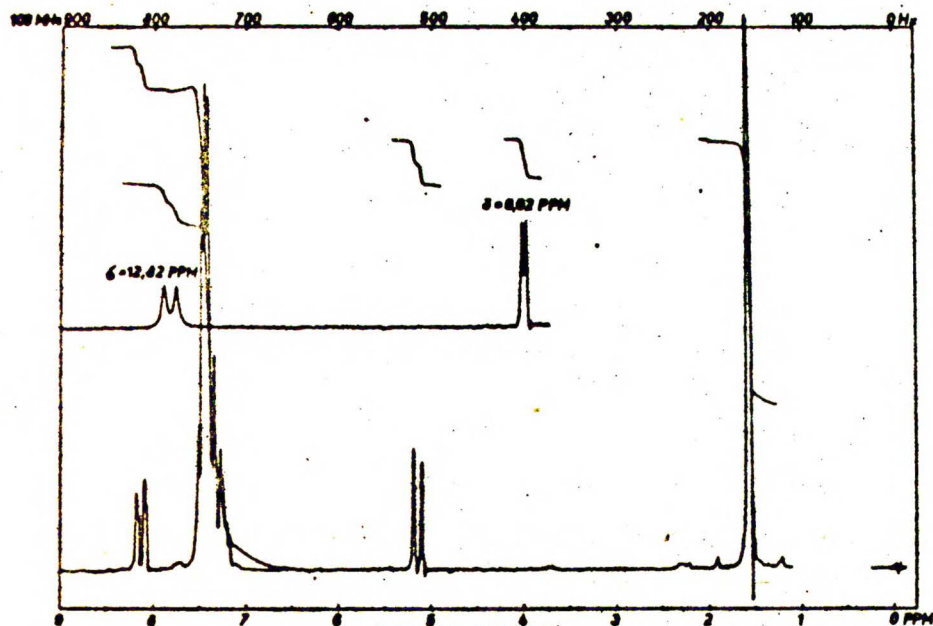
Rys.6. Widmo związku HIX
Przyporządkowanie sygnałów /ppm/: δ 4-H₃C=2,72, δ α -HC=5,98,
 δ 2-HC=8,92, δ HN=13,22, pozostałe sygnały 7,20-8,80



Rys.7. Widmo związku HX

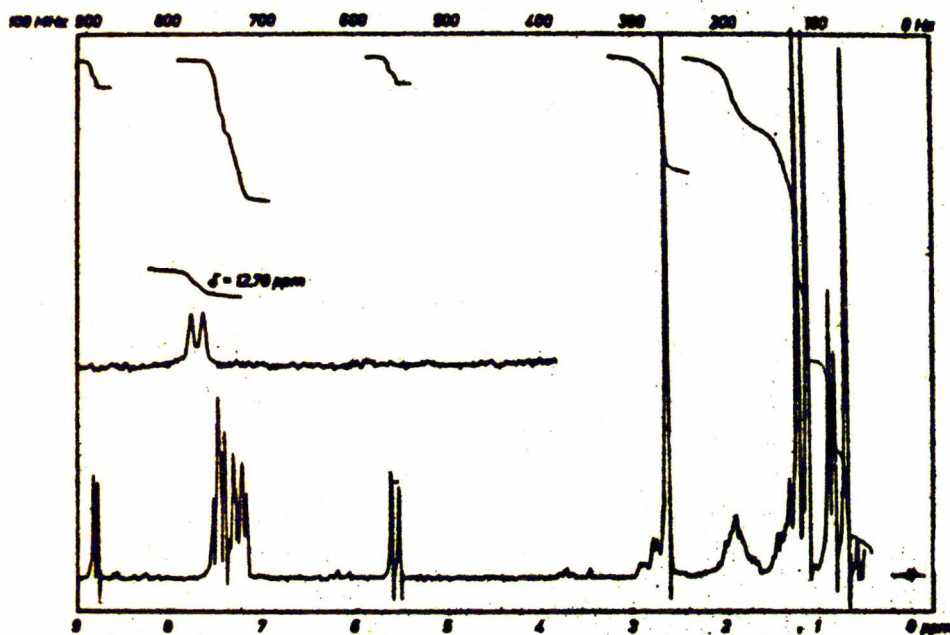
Przyporządkowanie sygnałów /ppm/:

$\delta C/CH_3/2 = 1,26$, $\delta HCCO = \delta 4-CH_3 = 2,66$, $\delta \alpha HC = 5,46$, $\delta 2-HC = 8,83$
 $\delta HN = 12,85$, pozostałe sygnały: 7,15-7,65



Rys.8. Widmo związku HXI

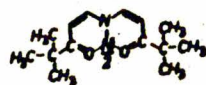
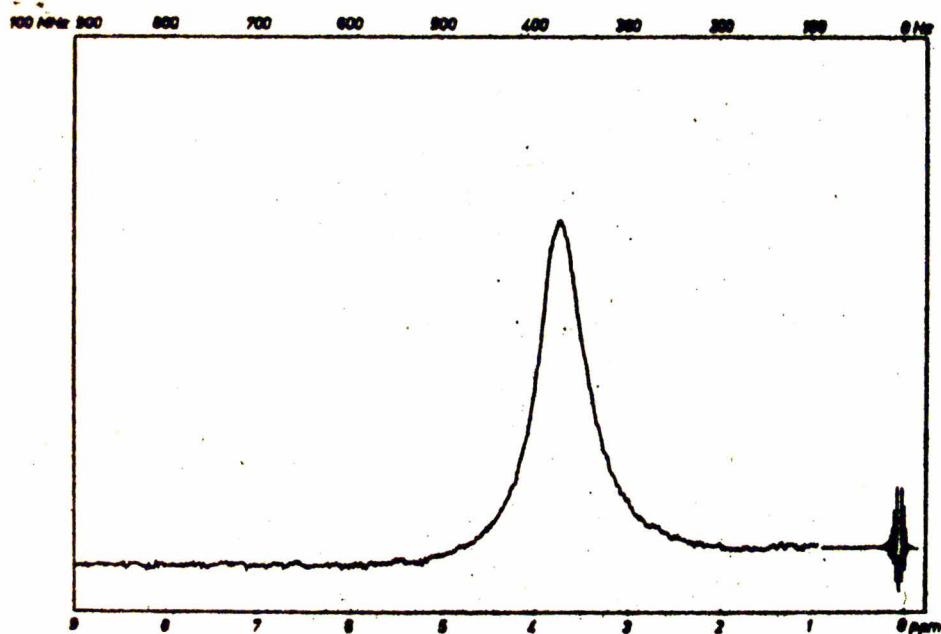
Przyporządkowanie sygnałów /ppm/: $\delta C/CH_3/2 = 1,60$, $\delta \alpha HC = 5,14$,
 $\delta 4HC = 8,13$, $\delta 2-HC = 9,02$, $\delta HN = 12,82$, pozostałe sygnały: 7,25-7,60



Rys.9. Widmo związku HXII

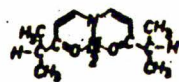
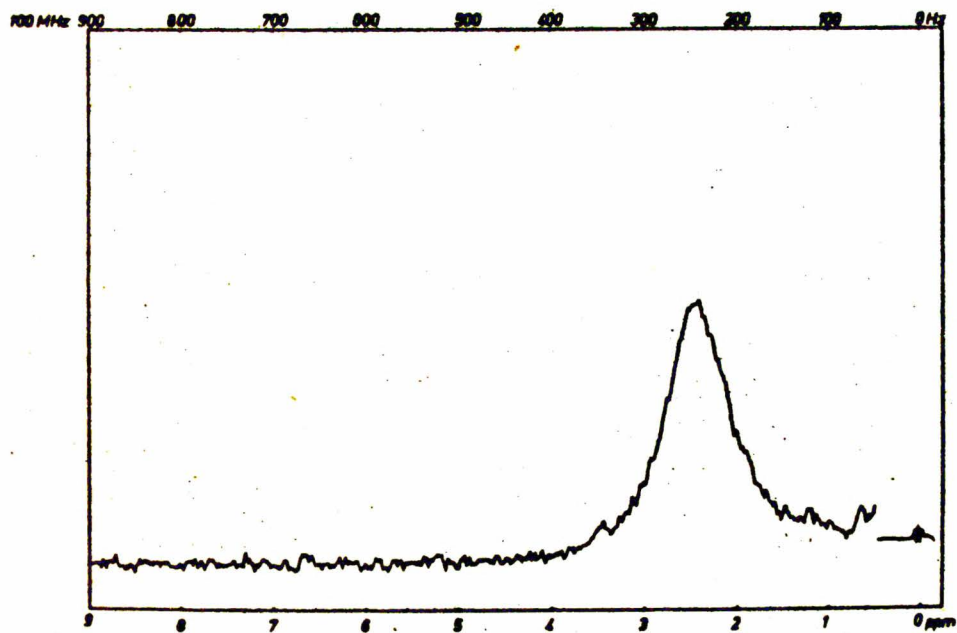
Przyporządkowanie sygnałów /ppm/: sygnały R: 0,55-2,10,
 δ 4- H_3C -2,66, δ α -HC-5,56 i δ 2-HC-8,80, δ HN-12,70,
pozostałe sygnały : 7,10-7,60,

6.2. Widma kompleksów



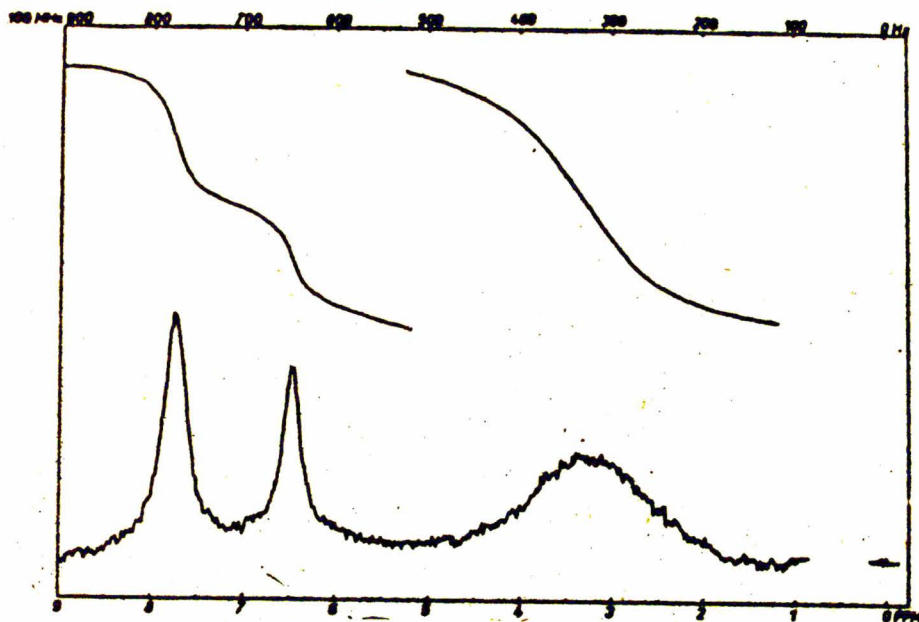
Rys.10. Widmo kompleksu NiIII₂

Przyporządkowanie sygnałów /ppm/: $\delta C/CH_3/3 = 3,72$

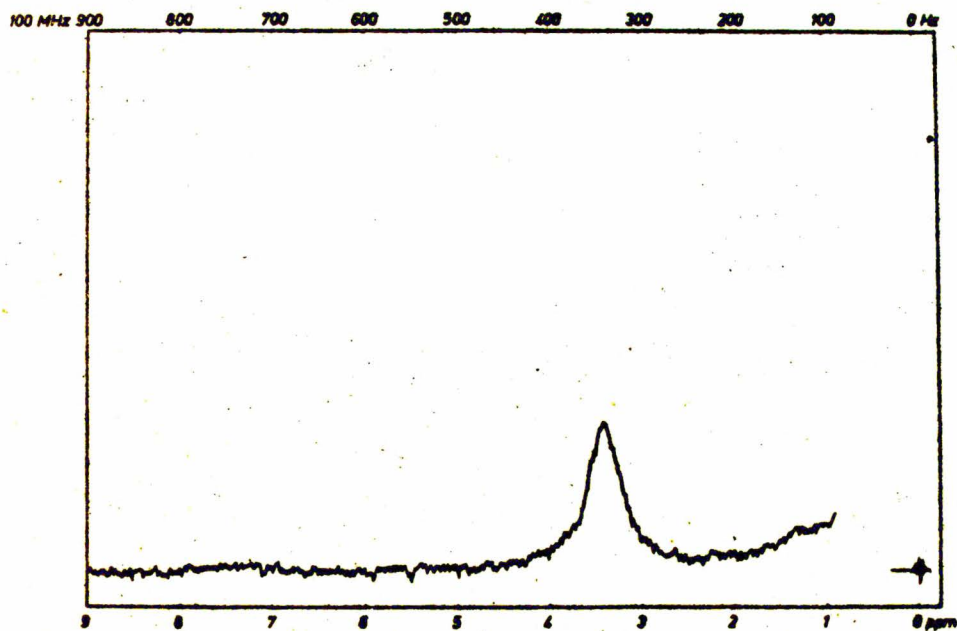


Rys.11. Widmo kompleksu NiIV₂

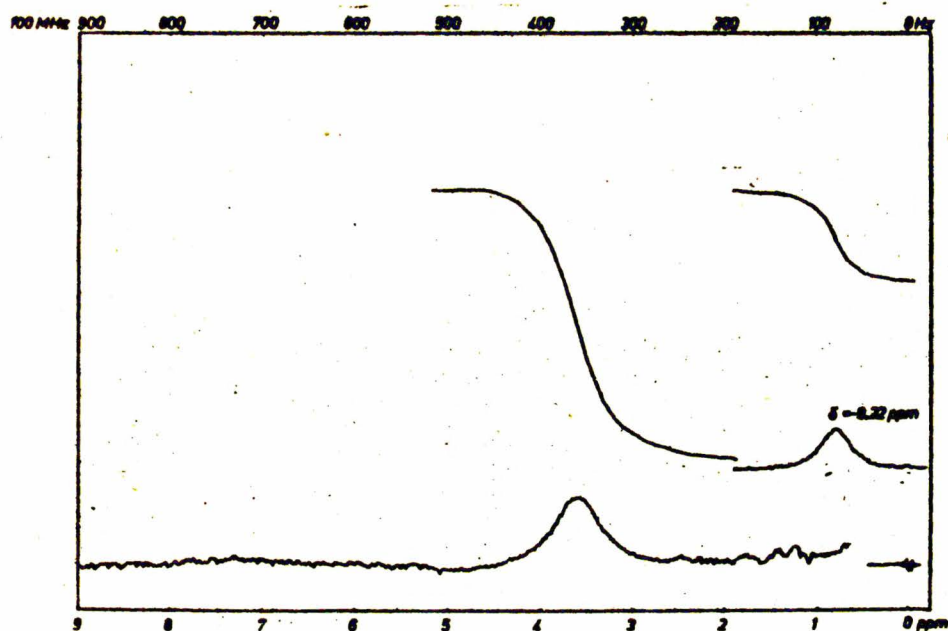
Przyporządkowanie sygnałów /ppm/: $\delta C/CH_3/2 = 2,45$



Rys.12. Widmo kompleksu NiV_2
 Przyporządkowanie sygnałów [ppm]: $\delta_{C/CH_3/2} = 3,23$, $\delta_{H_5C_6} = 6,48$ i $7,45$

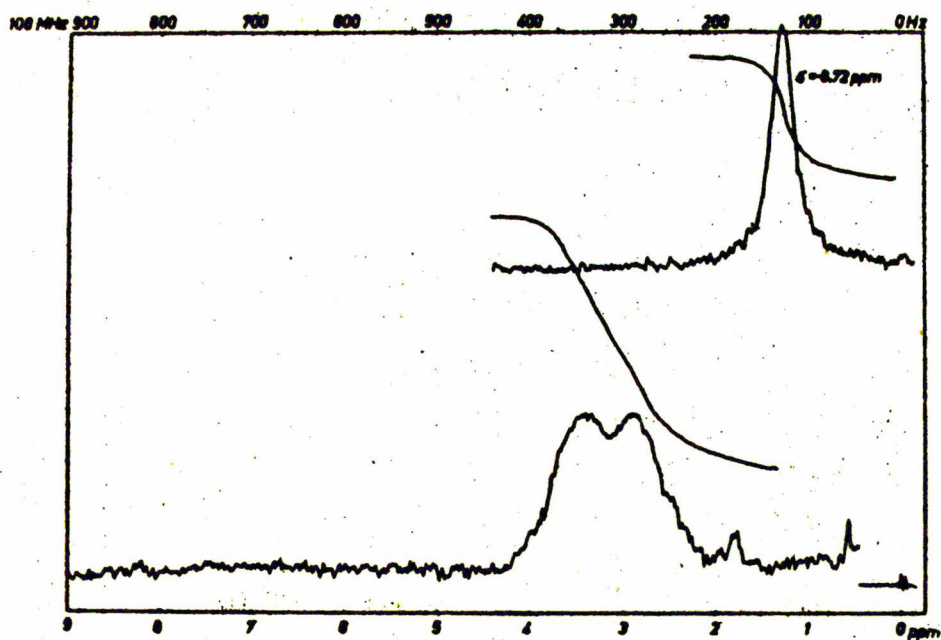


Rys.13. Widmo kompleksu $NiVI_2$
 Przyporządkowanie sygnałów [ppm]: $\delta_{C/CH_3/3} = 3,43$



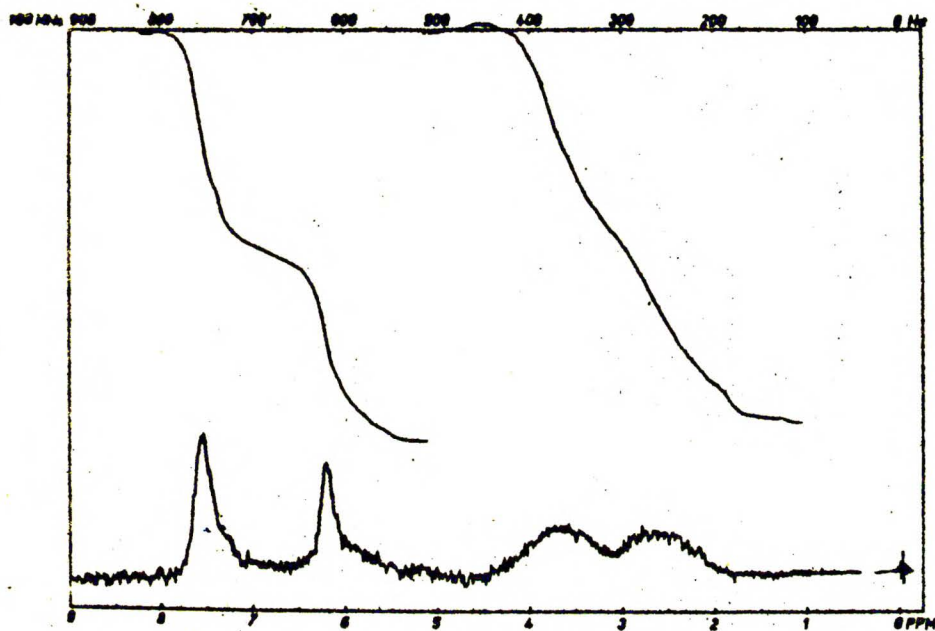
Rys.14. Widmo kompleksu NiV II₂

Przyporządkowanie sygnałów [ppm]: δ C/CH₃/₃ = 3,60, δ 4-H₃C = 9,22



Rys.15. Widmo kompleksu Ni X₂

Przyporządkowanie sygnałów: δ C/CH₃/₂ = 2,90 i 3,43, δ 4-H₃C = 8,72



Rys. 16. Widmo kompleksu NiX_2
Przyporządkowanie sygnałów /ppm/: $\delta_{\text{C}/\text{CH}_3/2} = 2,65$ i $3,65$
 $\delta_{\text{H}_5\text{C}_6} = 6,20$ i $7,54$

LITERATURA

1. Tong-Ming Hsen, D.F. Martin, i T. Moeller, *Inorg.Chem.*2, 587/1963/
2. E.G.Jäger, *Z. Anorg. Allgem.Chem.* 337, 80/1965/
3. G.W.Everett, Jr i R.M. Holm, *J, Am, Chem. Soc.* 87, 2117/1965/
4. S.Yamada, H.Nishikava i E. Yoshida, *Bull.Chem.Soc.Jap.*39, 944/1966/
5. G.W. Everett, Jr i R.H.Holm, *J, Am, Chem. Soc.* 88 2442/1966/
6. G.W.Everett, Jr i R.H.Holm, *Inorg.Chem.* 7, 776/1968/
7. R.E.Ernst, J.M.O'Connor i R.H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 6104/1967/
8. L.Claisen, L. Fischer, *Ber.*21, 1138/1888/
9. J. Dąbrowski i Z. Świstun, *J.Chem. Soc. /B/* 818/1971/
10. J. Dąbrowski i Z. Świstun, *Tetrahedron* 29, 2261 /1973/
11. F.P. Dwyer i D.P. Mellor "Chelating Agents and Metal Chelates" str.144
wyd.z 1964
12. P.Pfeiffer, P.Hesse i in. *J.prakt.Chem.*149, 217/1937/
13. P.Pfeiffer, S. Saure *Ber.* 74, 935/1941/
14. A.E.Martell, M.Calvin "Chemistry of the Metal Chelate Compounds"
str.304, wyd. z 1953r.
15. W.W. Brandt, F.P.Dwyer, E.C.Gyarfas, *Chem. Revs* 54, 959/1954/
16. H.A. Goodwin, F.Lions, *J. Am. Chem. Soc.* 81, 6415/1959/
17. F.Lions K.V.Martin, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 2733/1957/
18. R.C. Stonfer i D.H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* 78, 6016/1956/
19. J.D.Curry, M.A, Robinson, D.H. Busch, *Inorg.Chem.*6, 1580/1967/
20. J.I.Leggi D.W.Cooke, *Inorg, Chem.* 5, 594/1966/
21. L. Sacconi, *J. Am. Chem, Soc.* 76, 3400/1954/
22. L. Sacconi, *Z. Anorg. Allgem.Chem.* 275, 249 /1954/

23. A.K.Mukherjee i P.Ray, J.Indian Chem.Soc.32, 505/1955/
24. F.Lions, K.V.Martin, J.Am.Chem.Soc.80, 3858/1958/
25. M.Mathew i G.J.Palenik, J.Am.Chem.Soc.91, 6310/1969/
26. A.W.Abłow, N.I.Bieliczuk, Żurn.Nieorg.Chim.8, 1142/1963/
27. A.W.Abłow, N.Gerbeleu, Żurn.Nieorg.Chim.9, 2325/1964/
28. A.W.Abłow, N.Gerbeleu, Żurn.Nieorg.Chim. 10, 61/1965/
29. A.W.Abłow, N.Gerbeleu, A.Romanow, Żurn. Nieorg. Chim.13,
3024/1968/
30. A.W.Abłow, N.I. Bieliczuk, Żurn.Nieorg.Chim.14, 179 /1969/
31. A.W.Abłow, W.I.Goldanskij, I.Turta i in. Dokł.A.N.SSSR 196,
1101/1971/
32. G.F. Wołodina, G.A. Kiosse, N.W. Gerbeleu, A.W. Abłow. Dokł.
A.N.S.S.S.R.200, 1349/1971/.
33. I.J.Niegriace, A.W.Abłow, N.W. Gerbeleu, Żurn. Nieorg. Chim.17
124/1972/
34. A.W.Abłow. N.I.Bieliczuk, L.A. Niezelskaja, Żurn.Nieorg. Chim.17,
434/1972/
35. A.W.Abłow. N.W. Gerbeleu, M.W. Szopron, Żurn.Nieorg. Chim.
17, 734 /1972/
36. A.W. Abłow. N.I. Bieliczuk, M.S. Pereligina, Żurn. Nieorg.Chim.
17, 1027/1972/
37. N.W.Gerbeleu, W.G.Bodiu, Żurn. Nieorg. Chim,17, 1657/1972/
38. A.W. Abłow, N.I.Bielczuk, L.A.Niezelskaja, Żurn.Nieorg.Chim.17,
1662/1972/.

39. N.W.Gerbeleu, W.G.Bodiu, *Žurn.Nieorg.Chim.* 17, 2730/1972/
40. R.D.Gillard, P.M. Harrison, E.D.Mekenzie, *J. Chem. Soc./A/*
618/1967/.
41. J. Chatt, H.R.Watson, *J.Chem. Soc.* 4980/1961/
42. T.E.W. Howell, S.A.J. Pratt, L.M. Venanzi, *J.Chem. Soc.* 3168/1961
43. C.A.Root, B.A.Rising, M.C.Vander Veer, C.F.Hellmuth, *Inorg.*
Chem. 11, 1489/1972/.
44. F.G. Mann, *J.Chem. Soc.* 1745/1930/
45. L.F. Taylor, E.K. Barefield, *I. Inorg. Nucl. Chem.* 31, 383/1969
46. Hori, Keicki, *Nippon Kagaku Zasshi* 91, 62/1970/
47. F.G.Mann, *J.Chem.* 461/1934/
48. D.W.Cooke, *Inorg, Chem.* 5, 1141/1966/
49. F.R. Keene, G.H.Searle, *Chem. Cormm*, 784/1970/
50. C.G.Overberger i H. Gainer, *J.Am.Chem. Soc.* 80, 4559/1958/
51. H. Rupe, C.A. Kloppenburg, *Helv Chim.Act.* 2, 368/1919/
52. M. Wicholas, R.S. Drago, *J.Am.Chem, Soc.* 90, 6946/1968/
53. O, A.Osipow, W.I.Minkin, A.D.Garnowski "Sprawocznik po
dipolnym momentam" str.48-9, wyd. z 1971r.



Biblioteka Instytutu Chemii Organicznej PAN

O-B.83/74



90000000129179