

УДК 541.49 : 546.732

© 1991 г.

ГАРНОВСКИЙ А. Д., ГЛУЩЕНКО Л. В., КАЛИБАЛЧУК В. А.,  
МИРОШНИКОВ О. Н., КОНЦУР И. И.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЕРХЛОРАТА КОБАЛЬТА(II) С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ОСНОВАНИЯМИ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ

Проведено спектрофотометрическое исследование комплексообразования перхлората кобальта(II) с азотсодержащими основаниями в пропандиол-1,2-карбонате и ацетоне. Установлен состав комплексов и определены их константы устойчивости. Изучены электронные спектры поглощения соединений в видимой и ближней ИК областях. С позиций теории кристаллического поля проведено отнесение электронных переходов и рассчитаны параметры электронного строения комплексов. Обсуждены влияние природы аминов и растворителя на процесс комплексообразования, а также особенности электронного строения соединений кобальта(II) с азотсодержащими основаниями.

Перхлорат кобальта(II) в различных неводных растворах образует гексакоординационные сольватоккомплексы [1]. Введение азотсодержащих оснований приводит к образованию разных по составу и строению комплексов [2]. Целью настоящей работы являлось исследование взаимодействия перхлората кобальта(II) с бензотриазолом (БТЗ), нафтоотриазолом (НТЗ) и 4-нитробензотриазолом (НБТЗ) в пропандиол-1,2-карбонате (ПК) и ацетоне (АЦ). Сведения о такого рода процессах в литературе отсутствуют.

Шестиводный перхлорат кобальта(II) марки «ч.д.а.» растворяли в ПК (АЦ) и хранили в течение нескольких суток над цеолитами марки NaA (4 Å), предварительно прокаленными при 500°. После фильтрования получали раствор безводного  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$  в ПК (АЦ). Согласно данным анализа по Фишеру, содержание следов воды в растворе не превышало 0,005%.

Очистку и обезвоживание ацетона проводили по известной методике [3]. Пропандиол-1,2-карбонат выдерживали в течение нескольких суток над гидридом кальция и дважды перегоняли в вакууме.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов комплексов в области 28 000—6000  $\text{см}^{-1}$  снимали на приборе Shimadzu UV-365. Измеряли оптическую плотность растворов с постоянной концентрацией перхлората кобальта(II) ( $1,67 \cdot 10^{-2}$  или  $2,2 \cdot 10^{-2}$  моль/л) и переменной концентрацией азотсодержащего основания ( $1,67 \cdot 10^{-3}$ — $1,67 \cdot 10^{-1}$  или  $2,2 \cdot 10^{-3}$ — $2,2 \cdot 10^{-1}$  моль/л соответственно). Растворы сравнения содержали в ПК (АЦ) амины в той же концентрации, что и исследуемые растворы. Отклонения при измерении оптической плотности двух параллельных серий растворов при одной длине волны составляли не более 0,005. Воспроизводимость при определении констант равновесия  $\pm 0,05$  лог. ед.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При увеличении мольного соотношения  $\text{Co} : \text{БТЗ}$  характер поглощения растворов  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$  в ПК не изменяется, а наблюдается симбатный рост оптической плотности (рис. 1). Состав и константы равновесия реакций образования аминоккомплексов определяли методами изомольных серий и сдвига равновесий [4]. В результате спектрофотометрического исследования растворов  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 - \text{БТЗ} - \text{ПК}$  при  $\lambda = 520$  нм (рис. 2) обнаружен комплекс с соотношением  $\text{Co} : \text{БТЗ} = 1 : 1$ .

Рис. 1. ЭСП растворов  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$  (1),  $\text{Co}^{2+}$ :  
: БТЗ = 1 : 1 (2), 1 : 10 (3) в ПК

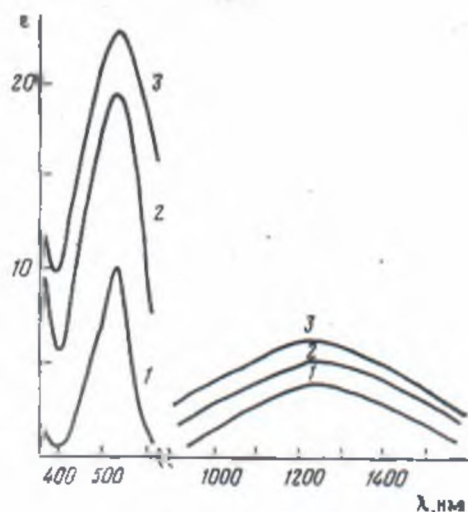


Рис. 1

Рис. 2. Зависимость оптической плотности растворов  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$  — БТЗ — ПК от концентрации амина при  $\lambda = 520$  нм (а) и логарифмическая анаморфаза для определения состава комплексов ( $\text{tg } \alpha = 1$ ) (б)

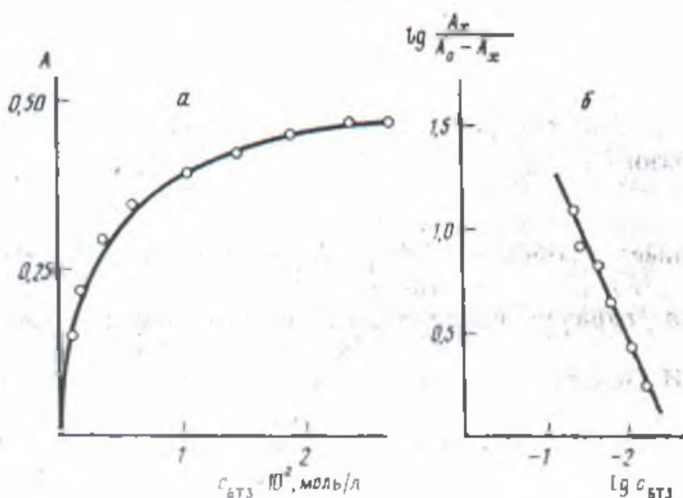


Рис. 2

Анализ ЭСП позволил установить образование в системах  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$  — Amin — ПК комплексов  $\text{Co}(\text{Amin})^{2+}$ ,  $\text{Co}(\text{Amin})_2^{2+}$ , где Amin — НТЗ и НБТЗ;  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$  — БТЗ — АЦ комплексов  $\text{Co}(\text{БТЗ})^{2+}$ ,  $\text{Co}(\text{БТЗ})_2^{2+}$ ,  $\text{Co}(\text{БТЗ})_3^{2+}$ ,  $\text{Co}(\text{БТЗ})_4^{2+}$ ;  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$  — НТЗ(НБТЗ) — АЦ комплексов  $\text{Co}(\text{НТЗ})^{2+}$  и  $\text{Co}(\text{НБТЗ})_2^{2+}$ . Образование моноаминсоединения  $\text{Co}(\text{II})$  с НБТЗ в ацетоне не обнаружено.

В табл. 1 приведены значения логарифмов констант равновесия, соответствующие присоединению одной молекулы амина к перхлорату кобальта(II):



где Solv — молекулы растворителя. В случае системы  $\text{Co}$  — НБТЗ — АЦ значение логарифма константы равновесия, соответствующей присоединению двух молекул амина к перхлорату кобальта, составляет 6,2.

Таблица 1

Логарифмы констант устойчивости моноаминкомплексов кобальта(II) в пропандиол-1,2-карбонате и ацетоне

Амин	$\text{pK}_a$	$\lg \beta_1$	
		ПК	АЦ
БТЗ	5,8	2,60	2,70
НТЗ	6,4	3,00	3,05
НБТЗ	4,7	2,95	—

Корреляция между изменением значений констант ионизации аминов и констант устойчивости моноаминокомплексов соблюдается для Co(II) с БТЗ и НТЗ. Однако эта корреляция нарушается в случае основания НБТЗ, в электронной структуре которого нитрогруппа приводит к дефициту электронной плотности как в бензольном кольце, так и на атоме азота, принимающем участие в образовании координационной связи с ионами  $\text{Co}^{2+}$ . Такой перенос электронной плотности на нитрогруппу согласуется с пониженным значением константы ионизации НБТЗ по сравнению с БТЗ и НТЗ. Тем не менее наблюдается образование сравнимых по устойчивости моноаминокомплексов Co(II) с НБТЗ, БТЗ, НТЗ в системе  $\text{Co} - \text{Amin} - \text{ПК}$ , что согласуется с значительным вкладом  $d_{\pi} - p_{\pi}$ -взаимодействия в энергию связи металл-лиганд в случае НБТЗ комплексов по сравнению с БТЗ и НТЗ соединениями Co(II) [2].

Согласно донорным числам ( $DN_{\text{SbCl}_5}$  для ПК составляет 15,1, а для ацетона — 17,0) аминокомплексы Co(II) в ПК должны быть более устойчивыми, чем в ацетоне. Обратная закономерность (табл. 1) свидетельствует о решающем влиянии стерического фактора как на образование, так и на устойчивость координационных форм соединений Co(II) в ПК и ацетоновых растворах. Молекулы ПК существенно объемистее молекул ацетона, поэтому реакция (1) обмена лигандов в ПК более затруднена, чем в ацетоновых растворах, что приводит к образованию менее устойчивых комплексов в первом растворителе по сравнению со вторым, и согласуется с данными [1].

Согласно теории кристаллического поля, для гексакоординационных соединений Co(II) в видимой и ИК областях должны наблюдаться малоинтенсивные переходы  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ ,  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$ ,  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$  [5]. Тетракоординационные соединения Co(II) характеризуются гораздо более интенсивными переходами  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$  и  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(F)$  в видимой и ближней ИК областях. В спектре раствора  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$  в ПК положение полос и их малая интенсивность (рис. 2) согласуются с гексакоординационным строением внутренней координационной сферы комплекса. По сравнению с спектром  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  ( $\nu_3 = 20\,000$ ,  $\nu_1 = 8350 \text{ см}^{-1}$  [5]) в спектрах растворов  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$  в ПК и АЦ наблюдается смещение полос поглощения на  $100-300 \text{ см}^{-1}$  (табл. 2). Анализ спектров поглощения перхлората Co(II) при различных концентрациях указывает на наличие в растворе только одной координационной формы  $\text{Co}(\text{Solv})_6^{2+}$ .

В спектрах растворов перхлората кобальта с увеличением мольного соотношения  $\text{Amin} : \text{Co}$  наблюдаются смещение и возрастание интенсивности максимумов  $\nu_1$  и  $\nu_3$  полос поглощения, что связано с образованием менее симметричных по сравнению с  $\text{Co}(\text{Solv})_6^{2+}$  комплексных частиц  $\text{Co}(\text{Solv})_x(\text{Amin})_{6-x}^{2+}$ . Положение полос поглощения и их интенсивность (табл. 2) позволяют предположить для всех комплексов Co(II) с аминами гексакоординационное строение.

Таблица 2

Характеристика ЭСП ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$  ( $\epsilon$ )) аминокомплексов кобальта (II)

Комплекс	${}^4T_{1g}(F) \xrightarrow{\nu_3} {}^4T_{1g}(P)$	${}^4T_{1g}(F) \xrightarrow{\nu_1} {}^4T_{2g}(F)$
$\text{Co}(\text{ПК})_6^{2+}$ (I)	19 400 (10)	8200 (5)
$\text{Co}(\text{БТЗ})_6^{2+}$ (II)	19 200 (25)	8300 (5)
$\text{Co}(\text{НТЗ})_6^{2+}$ (III)	20 000 (25)	8300 (5)
$\text{Co}(\text{НТЗ})_2(\text{ПК})_4^{2+}$ (IV)	20 200 (30)	8600 (10)
$\text{Co}(\text{НБТЗ})_6^{2+}$ (V)	19 200 (15)	8200 (5)
$\text{Co}(\text{НБТЗ})_2(\text{ПК})_4^{2+}$ (VI)	19 500 (20)	8350 (10)
$\text{Co}(\text{АЦ})_6^{2+}$ (VII)	19 250 (10)	7900 (5)
$\text{Co}(\text{БТЗ})_6^{2+}$ (VIII)	19 600 (15)	8400 (5)
$\text{Co}(\text{БТЗ})_2(\text{АЦ})_4^{2+}$ (IX)	20 800 (20)	8800 (5)
$\text{Co}(\text{БТЗ})_3(\text{АЦ})_3^{2+}$ (X)	20 400 (25)	8700 (10)
$\text{Co}(\text{БТЗ})_4(\text{АЦ})_2^{2+}$ (XI)	20 000 (20)	9700 (5)
$\text{Co}(\text{НТЗ})_6^{2+}$ (XII)	19 600 (15)	8000 (5)
$\text{Co}(\text{НБТЗ})_2(\text{АЦ})_4^{2+}$ (XIII)	19 400 (10)	8050 (5)

Параметры кристаллического поля и вычисленные значения энергии  $\pi^*$ -разрыхляющих уровней лигандов для комплексов кобальта(II)

Комплекс	${}^4T_{2g}(F)$	${}^4A_{2g}(F)$	${}^4T_{1g}(P)$	$Dq$	$B$	$\beta$	$E_{\pi}$ , эВ
	см <sup>-1</sup>						
I	8050	18 090	19 300	4005	480	0,47	—
II	8300	18 630	20 000	4035	505	0,49	-2,43
III	8350	18 840	19 800	4045	485	0,47	-2,61
IV	8550	19 260	20 000	4070	485	0,45	-2,61
V	8400	18 900	19 000	4050	420	0,41	-3,10
VI	8550	19 260	19 400	4070	410	0,40	-3,10
VII	8000	18 000	19 700	4000	515	0,50	—
VIII	8150	18 360	20 200	4020	530	0,52	-2,43
IX	8600	19 260	20 700	4070	520	0,51	-2,43
X	8600	19 350	20 400	4075	500	0,49	-2,43
XI	8400	19 980	20 600	4140	480	0,47	-2,43
XII	8900	18 270	19 500	4015	500	0,49	-2,61
XIII	8640	19 440	19 000	4080	400	0,39	-3,10

Параметры кристаллического поля комплексов рассчитывали по методу, описанному в работах [6—8]. Значения энергий переходов  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$  и  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$  были вычислены как центры тяжести сложных электронно-колебательных полос в спектрах комплексов Co(II) и использованы для расчета параметров кристаллического поля (табл. 3). Положение полосы поглощения, соответствующей переходу  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$ , принято равным  $18Dq$ .

Согласно значениям  $Dq$  для моноаминокомплексов Co(II) в ПК и АЦ, сила поля лигандов увеличивается в рядах БТЗ < НТЗ < НБТЗ и НТЗ < БТЗ соответственно (табл. 3). Как видим, нет даже качественной корреляции между изменением силы поля лигандов и величиной  $pK_a$  аминов (табл. 1), что свидетельствует о существенном вкладе  $d_{\pi} - p_{\pi}$ -взаимодействия в общую связь металл—лиганд. Данное предположение подтверждается рассчитанными значениями параметра нефелоксетичности  $\beta$ , который характеризует степень делокализации электронов с металла на лиганд. В случае моноаминокомплексов Co(II) в ПК уменьшение значений  $\beta$  наблюдается в ряду БТЗ > НТЗ > НБТЗ. Минимальное значение параметра нефелоксетичности для Co(ПК)<sub>2</sub>(НБТЗ)<sub>2</sub><sup>2+</sup> свидетельствует о наиболее существенном проявлении  $\pi$ -дативного взаимодействия в данном соединении, по сравнению с БТЗ и НТЗ комплексами. Кроме того, этим объясняется незначительное расхождение в устойчивости моноаминосоединений Co(II) в ПК, несмотря на существенную разницу  $\sigma$ -донорных свойств оснований согласно значениям их констант ионизации (табл. 1).

Аналогичные корреляции наблюдаются для комплексов Co(II) в ацетоне. Обращает на себя внимание особая устойчивость соединения Co(II) с НБТЗ в ацетоне. Благодаря специфическому проявлению взаимного влияния лигандов имеет место образование сразу диаминокомплекса Co(АЦ)<sub>2</sub>(НБТЗ)<sub>2</sub><sup>2+</sup>. В этом соединении, так же как и в аналогичном комплексе в ПК (согласно значениям  $\beta$ ), в наибольшей степени проявляется  $d_{\pi} - p_{\pi}$ -взаимодействие.

Подтверждением существенного вклада  $\pi$ -дативного взаимодействия в энергию связи металл—лиганд является найденная нами корреляция между величинами параметра  $\beta$  и значениями энергии  $\pi^*$ -разрыхляющих орбиталей лигандов. Последние, согласно данным [9—11], ответственны за образование  $\pi$ -дативных связей в комплексах переходных металлов с аминами за счет переноса электронной плотности с  $d_{\pi}$ -орбиталей металла. Следовательно, в первом приближении можно использовать значения энергий  $\pi^*$ -разрыхляющих орбиталей для оценки величины  $d_{\pi} - p_{\pi}$ -взаимодействия. Расчет положения  $\pi$ -уровней в лигандах проведен методом молекулярных орбиталей в полуэмпирическом приближении само-

согласованного поля по программе [12]. Возмущение  $\pi$ -уровней оснований при взаимодействии с металлом учитывалось, как описано в [13, 14].

В табл. 3 приведены значения энергий  $\pi$ -орбиталей лигандов, которые ответственны за образование  $d_{\pi} - p_{\pi}$ -связей в комплексах. Очевидно, чем ниже по энергии будут находиться  $\pi^*$ -разрыхляющие орбитали лигандов, тем предпочтительнее образование более стабильных  $\pi$ -дативных связей, а значит, тем в большей степени будет осуществляться делокализация электронов с металла на лиганд. Увеличение степени ковалентности связи металл—лиганд в комплексах  $\text{Co}(\text{Amin})(\text{ПК})_2^{2+}$  (по значению параметра  $\beta$ ) происходит в ряду БТЭ < НТЭ < НБТЭ, что коррелирует с положением  $\pi^*$ -разрыхляющих уровней в лигандах. Аналогичная корреляция наблюдается и для других комплексов (табл. 3).

Таким образом, в зависимости от свойств аминов и растворителя образуются различные по составу гексакоординационные комплексы  $\text{Co}(\text{Solv})_x(\text{Amin})_{6-x}^{2+}$ , обладающие большей устойчивостью в ацетоне, чем в ПК. Корреляция между изменением значений констант ионизации аминов и констант устойчивости комплексов кобальта(II) отсутствует, что свидетельствует о существенном вкладе в энергию связи металл—лиганд  $d_{\pi} - p_{\pi}$ -взаимодействия. Последнее подтверждено сопоставлением значений параметров кристаллического поля, установленных эмпирически по спектроскопическим данным, с квантовохимически рассчитанными значениями энергий  $\pi^*$ -разрыхляющих уровней лигандов, ответственных за образование  $d_{\pi} - p_{\pi}$ -связей в комплексах  $\text{Co}(\text{II})$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах. М.: Мир, 1974. С. 182.
2. Скопенко В. В., Мирошникова О. Н., Глущенко Л. В., Трофимчук А. К. // Коорд. химия. 1979. Т. 5. № 5. С. 694.
3. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М.: ИЛ, 1958. С. 354.
4. Колычев В. Б., Парамонова В. И. // Спектроскопические методы в химии комплексных соединений / Под ред. Вдовенко В. Ц. М.-Л.: Химия, 1964. С. 30.
5. Бальхаузен К. Введение в теорию поля лигандов. М.: Мир, 1964. С. 312.
6. Carlin L. // Transit. Met. Chem. 1965. В. 1. No. 1. S. 32.
7. Cotton F. A., Goodgame D. M. L., Goodgame M. // J. Amer. Chem. Soc. 1961. V. 83. No. 23. P. 4690.
8. Tanabe Y., Sugano S. // J. Phys. Soc. Japan. 1954. V. 9. No. 5. P. 753.
9. Day P., Sanders N. // J. Chem. Soc. A. 1967. V. 10. P. 1530.
10. Day P., Sanders N. // J. Chem. Soc. A. 1967. V. 10. P. 1536.
11. Dhingra M. M., Covil L., Kanekar C. R. // Chem. Phys. Lett. 1971. V. 10. No. 1. P. 86.
12. Казан Г. И., Фундляр И. Ф., Казан Г. М. // Теорет. и эксперим. химия, 1966. Т. 2. № 5. С. 589.
13. Schlafer H. L., König E. // Z. phys. Chem. N. F. 1961. V. 30. No. 11. P. 145.
14. Сагарский Л. И. // Химия гетероцикл. соединений. 1972. № 4. С. 520.

Киевский государственный университет  
им. Т. Г. Шевченко  
Киевский технологический институт  
пищевой промышленности

Поступила в редакцию  
30.11.89