

УДК 544.49

МИРОШНИКОВ О. П., КАЛИБАВЧУК В. А., ГАРНОВСКИЙ А. Д.,
ГЛУЩЕНКО Л. В.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЕРХЛОРАТА МЕДИ(II) С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ОСНОВАНИЯМИ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ

В разбавленных метанольных, ацетонитрильных, диметилформамидных растворах перхлората меди(II) образуются шестикоординационные сольватоккомплексы [1]. Добавление монодентатных азотсодержащих оснований приводит к образованию различных по составу комплексов [2]. Целью настоящей работы является исследование взаимодействия перхлората меди(II) с 2-амино-4-метилпиримидином (АМП), 4-амино-1,2,4-триазолом (АТА), 2-(2-пиридил)бенамидазолом (ПБИ) в пропандиол-1,2-карбонате (ПК) и этаноле (ЭТ). Сведения об этих взаимодействиях в литературе отсутствуют.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения реакций комплексообразования использовали $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки «ч. д. в.». Водный перхлорат меди растворяли в ПК (этанол) и хранили в течение нескольких суток над цеолитами марки NaA 4 А, предварительно прокаленным при 500°C . Согласно данным анализа по Фишеру, содержание следов воды в растворе не превышало 0,005%. Очистку и обезвоживание этанола проводили по известной методике [3]. Пропандиол-1,2-карбонат выдерживали в течение нескольких суток над гидридом кальция и дважды перегоняли под вакуумом. Электронные спектры поглощения растворов в области $28\,000 - 7\,000\text{ см}^{-1}$ снимали на приборе «Schimadzu UV-365». Измеряли оптическую плотность растворов с постоянной концентрацией перхлората меди ($3 \cdot 10^{-3}$ или $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и переменной — азотистого основания ($3 \cdot 10^{-4} - 7,5 \cdot 10^{-4}$ или $1,5 \cdot 10^{-4} - 3,75 \cdot 10^{-5}$ моль/л соответственно). Растворы сравнения содержали аминны в той же концентрации, что и исследуемые. 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.

На рис. 1 приведены спектры поглощения растворов перхлората меди в ПК, содержащих различное количество АМП. Как видно из рис. 1, при увеличении молярного соотношения $\text{Cu} : \text{АМП}$ характер поглощения не изменяется, а наблюдается симбатный рост оптической плотности. Для нахождения состава и расчета константы равновесия реакций образования аминных комплексов использовали методы изомолярных серий и сдвига равновесия [4]. На рис. 2 в качестве примера приведены данные, полученные при спектрофотометрическом исследовании растворов $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ —

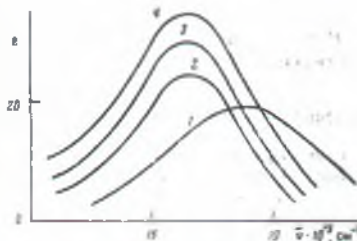


Рис. 1. Электронные спектры поглощения в ПК $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ (1) и комплексов меди с АМП при молярных отношениях $\text{Cu} : \text{АМП} = 1 : 1$ (2), $1 : 4$ (3) и $1 : 25$ (4).

ПК — АМП при $\lambda = 730$ нм. В изученных концентрационных условиях обнаружен комплекс с мольным отношением $\text{Cu} : \text{АМП} = 1 : 1$.

Анализ электронных спектров поглощения показал, что в системах $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 - \text{ПБИ} - \text{ПК}$ обнаружены комплексы $\text{Cu}(\text{ПБИ})_2^{2+}$, $\text{Cu}(\text{ПБИ})_3^{2+}$; в $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 - \text{ПБИ} - \text{этанол} - \text{ПК}$ — $\text{Cu}(\text{ПБИ})_2^{2+}$, $\text{Cu}(\text{ПБИ})_3^{2+}$; в $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 - \text{АТА} - \text{ПК} - \text{Cu}(\text{АТА})_2^{2+}$, $\text{Cu}(\text{АТА})_3^{2+}$; в $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 - \text{АМП} - \text{этанол} - \text{Cu}(\text{АМП})^{2+}$. Исследовать взаимодействия перхлората меди с 4-амино-1,2,4-триазолом в этаноле не удалось, так как добавление амина к спиртовому раствору соли меди приводит к образованию осадка комплекса.

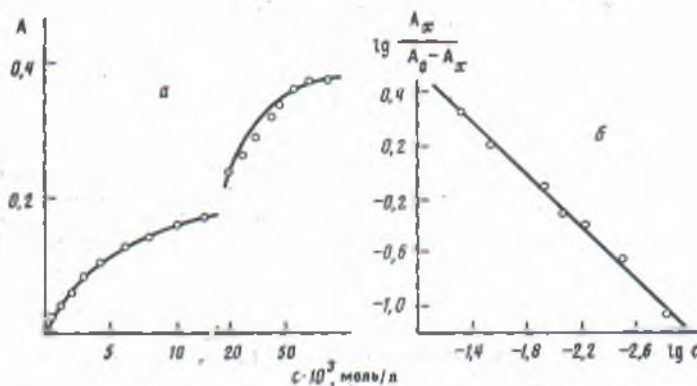


Рис. 2. Зависимость оптической плотности (а) и $\lg(A_x/(A_0 - A_x))$ (б) в системе $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 - \text{АМП} - \text{ПК}$ от концентрации амина при $\lambda = 730$ нм

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены значения логарифмов констант равновесия, соответствующие присоединению одной молекулы амина к перхлорату меди:



где Solv — молекула растворителя.

Как правило, в широком интервале pK_a аминов основной вклад в энергию связи металл — лиганд вносит неподеленная пара электронов

Таблица 1

Константы устойчивости моноаминных комплексов меди(II) в пропандиол-1,2-карбонате и этаноле

Амин	pK_a	$\lg \beta_1$	
		в ПК	в эт
АМП	4,2	0,65	0,92
ПБИ	5,3	0,33	1,03
АТА	2,5	1,10	—

атомов азота амина, а в узком интервале изменения значений констант ионизации оснований энергия связи определяется величиной $d_{\pi} - p_{\pi}$ -взаимодействия [5]. Такие закономерности справедливы для стерически эквивалентных лигандов. Результаты, полученные в данной работе, свидетельствуют о существенном влиянии стерического фактора на устойчивость образующихся соединений. Так, замена 2-амино-4-метилпиримидина ($pK_a = 4,2$) пространственно разветвленным 2-(2-пиридил)бензамидазолом ($pK_a = 5,3$) приводит к образованию мало отличающихся по устойчивости комплексов в этаноле, а при замене этанола объемистым про-

пятиол-1,2-карбонатом наблюдается образование даже менее прочного комплекса с ПБИ, чем с АМП (табл. 1). Кроме того, комплексы меди в ряду одних и тех же аминов более прочны в этаноле, чем в ПК. Вместе с тем в ряду стерически эквивалентных лигандов 2-амино-4-метилпиримидина, 4-амино-1,2,4-триазола наблюдается существенное упрочнение связи металл — лиганд, что не коррелирует со значениями rK_a аминов и свидетельствует о существенном влиянии $d_{\pi} - p_{\pi}$ -взаимодействия на прочность связи металл — лиганд (табл. 1).

Согласно теории кристаллического поля, для комплексов меди(II) с КЧ 6 в видимой области спектра должен наблюдаться один сложный по структуре полосы ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ -переход с максимумом в области 10 000—14 000 см^{-1} [6]. Четырехкоординационные соединения меди(II) характеризуются гораздо более интенсивным ${}^2T_2 - {}^2E$ -переходом в ИК области спектра. Как видно на рис. 1, в электронном спектре раствора перхлората меди в ПК положение полосы поглощения и ее интенсивность согласуются с шестикординационным строением внутренней сферы комплекса. По сравнению со спектром $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ($\nu = 11\,200\ \text{см}^{-1}$) в спектре $\text{Cu}(\text{ПК})_4^{2+}$ полоса поглощения смещается на 400 см^{-1} . Результаты исследования спектров поглощения растворов перхлората меди в ПК при различных концентрациях соли металла свидетельствуют о наличии в растворе только одной координационной формы $\text{Cu}(\text{ПК})_4^{2+}$. Аналогичные данные получены для растворов перхлората меди в этаноле (табл. 2).

Таблица 2

Характеристика электронных спектров поглощения комплексов меди(II)

Комплекс	$\nu_{\text{пол.}}$, см^{-1}	ϵ_{ν}	${}^2E_g - {}^2T_{2g}$, см^{-1}	D_q , см^{-1}
$\text{Cu}(\text{ПК})_4^{2+}$	11 600	20	11 600	1160
$\text{Cu}(\text{ЭТ})_4^{2+}$	12 300	25	12 200	1220
$\text{Cu}(\text{АМП})_2(\text{ПК})_2^{2+}$	13 700	35	13 280	1323
$\text{Cu}(\text{АМП})_2(\text{ЭТ})_2^{2+}$	12 500	35	12 630	1263
$\text{Cu}(\text{ПБИ})_2(\text{ПК})_2^{2+}$	13 300	40	13 160	1316
$\text{Cu}(\text{ПБИ})_2(\text{ПК})_2^{2+}$	14 705	95	12 300	1230
$\text{Cu}(\text{ПБИ})_2(\text{ЭТ})_2^{2+}$	12 500	60	11 920	1192
$\text{Cu}(\text{ПБИ})_2(\text{ЭТ})_2^{2+}$	14 490	90	13 530	1350
$\text{Cu}(\text{ПБИ})_2^{2+}$	15 150	30	16 130	1613
$\text{Cu}(\text{АТА})_2(\text{ПК})_2^{2+}$	13 700	30	13 620	1362
$\text{Cu}(\text{АТА})_2(\text{ПК})_2^{2+}$	15 370	30	15 020	1502

В спектрах растворов перхлората меди с увеличением мольного отношения $\text{Амп}:\text{Cu}$ наблюдаются гипсохромное смещение и возрастание интенсивности максимума поглощения полосы, что связано с образованием менее симметричных по сравнению с $\text{Cu}(\text{Solv})_6^{2+}$ комплексных частиц $\text{Cu}(\text{Solv})_x(\text{Амп})_{6-x}^{2+}$. Положение полос поглощения и их интенсивность ($\nu_{\text{пол.}}$, см^{-1} ; ϵ_{ν} , табл. 2) позволяют предположить для всех комплексов меди с аминами шестикординационное строение. В табл. 2 приведены значения энергии ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ -перехода, которые были вычислены как центры тяжести сложных электронно-колебательных полос в спектрах комплексов меди и использованы для расчета параметра спектроскопического расщепления D_q . Согласно значениям D_q для моноаминных комплексов меди в ПК и этаноле, сила поля лигандов увеличивается в рядах ПБИ, АМП, АТА и ПБИ, АМП соответственно. Как видим, отсутствие корреляции между изменением силы поля лигандов и величиной rK_a аминов свидетельствует о значительном вкладе $d_{\pi} - p_{\pi}$ -взаимодействия в общую связь металл — лиганд. Степень перекрытия орбиталей металла и лиганда и соответственно величина параметра D_q существенно зависят от стерического фактора. Так, для стерически совместимых во внутренней координационной сфере комплекса ПБИ и этанола гала поля лигандов, как и следовало ожидать, увеличивается в ряду соединений $\text{Cu}(\text{ПБИ})(\text{ЭТ})_4^{2+}$, $\text{Cu}(\text{ПБИ})_2(\text{ЭТ})_2^{2+}$, $\text{Cu}(\text{ПБИ})_4^{2+}$, тогда как замена этан-

воле разветвленным пропандиол-1,2-карбонатом приводит к нарушению такой корреляции: величина параметра D_r уменьшается при переводе от $\text{Cu}(\text{ПБИ})(\text{ПК})_2^{1+}$ к $\text{Cu}(\text{ПБИ})_2(\text{ПК})_2^{2+}$ (табл. 2).

ЛИТЕРАТУРА

1. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах. М.: Мир, 1971.
2. Скопенко В. В., Мирошников О. П., Гадзьяко Л. В., Трофимчук А. Н. // Докл. АН УССР. Сер. Б. 1980. № 1. С. 55.
3. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М.: ИЛ, 1953.
4. Спектроскопические методы в химии комплексных соединений / Под ред. Вдовенко В. М. Л.: Химия, 1964.
5. Cabral J. O., King H. C. A., Nelson S. M. // I. Chem. Soc. A, 1966. No. 10. P. 1343.
6. Вальсгаузен К. Введение в теорию поля лигандов. М.: Мир, 1964.

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

Поступила в редакцию
20.III.1987