КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ
Том 5 • вып. 5 • 1979

УДК 541.49 + 546.732

В. В. СКОПЕНКО, О. Н. МИРОШНИКОВ, Л. В. ГЛУЩЕНКО, А. К. ТРОФИМЧУК

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЕРХЛОРАТА КОБАЛЬТА(II) С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ОСНОВАНИЯМИ В ПРОПАНДИОЛ-1,2-КАРБОНАТЕ

При растворении перхлората кобальта(II) в метаноле, ацетонитриле и диметилформамиде образуются октаэдрические комплексы с некоординированными ClO_4^--группами [1—4]. Добавка хлорид- или бромид-ионов к указанным растворам вызывает образование различных тетраэдрических и октаэдрических равновесных форм комплексов [5]. При кристаллизации метанольных или ацетоновых растворов, содержащих перхлорат кобальта(II), выделены $[Co(CH_3OH)_6](ClO_4)_2$ и $[Co(H_2O)_2(CH_3OH)_2 \cdot (ClO_4)_2]$ [6—8].

Целью настоящей работы является исследование взаимодействия перхлората кобальта(II) с аминами в пропандиол-1,2-карбонате (ПК). Сведения об этом взаимодействии в литературе отсутствуют.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения комплексообразования в пропандиол-1,2-карбонате, содержащем на 1 *моль* $Co(ClO_4)_2$ от 0,1 до 100 *молей* 3-бромпиридина (3-BrPy), хинолина (Quin), изохинолина (i-Quin), пиридина (Py), акридина (Acr), бензимидазола (Bim), 3-аминопиридина (3-NH_2Py), 2-аминопиридина (2-NH_2Py), третичного бутиламина (ТБА) и диэтиламина (ДЭА), использовали $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ марки «ч.д.а.». Водный перхлорат кобальта(II) растворяли в ПК и хранили в течение нескольких суток над цеолитами марки NaA 4А, предварительно прокаленными при 500°. После фильтрования получен раствор безводного перхлората кобальта(II) в ПК, который сохраняли с соблюдением необходимых предосторожностей от попадания влаги воздуха. Согласно данным анализа по Фишеру, содержание следов воды в растворе не превышает 0,005%.

Очистка аминов проведена по известным методикам [9, 10]. Пропандиол-1,2-карбонат выдерживали в течение нескольких суток над CaH_2 и дважды перегоняли под вакуумом.

Для полученных в растворе комплексов изучены электронные спектры поглощения в области 28 000—6000 $см^{-1}$. Запись спектров проводили на приборе «Perkin-Elmer». Измерения оптической плотности выполнены для растворов с постоянной концентрацией перхлората кобальта(II) (0,02 или 0,007 *моль/л*) и переменной концентрацией монодентатного азотистого основания (0,01—3 или 0,002—1 *моль/л*) соответственно. Растворы сравнения содержали в ПК амины той же концентрации, что и исследуемые растворы.

На рис. 1 в качестве примера приведены данные, полученные при спектрофотометрическом исследовании растворов $Co(ClO_4)_2$ — ТБА — ПК при $\lambda = 575$ *нм*. Для нахождения состава и расчета констант равновесия реакций образования аминных комплексов данные, приведенные на

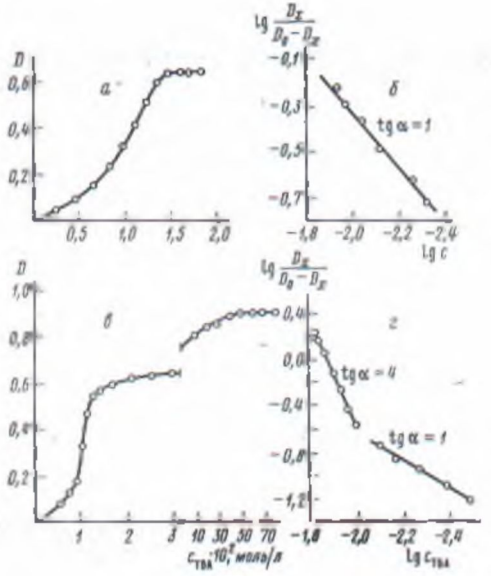

Рис. 1. Зависимость оптической плотности растворов $Co(ClO_4)_2$ — ТБА — ПК от концентрации добавленного амина при λ = 575 (*а*), 600 нм (*в*) и результаты определения состава образующихся комплексов (*б*, *г*)

рис. 1, *а*, обрабатывались методом ограниченного логарифмирования [11]. Как видно из рис. 1, *б*, в изученных концентрационных условиях обнаружен комплекс с соотношением [Co] : [ТБА] равным 1 : 1. При λ = 600 нм в этой системе обнаруживается комплекс с соотношением [Co] : [ТБА] = = 1 : 4 (рис. 1, *в*, *г*). Отклонения при измерении оптической плотности двух параллельных серий растворов при одной длине волны составляли не более 0,01. Точность в определении констант равновесия составляет ±0,1 ед. lg *K*.

Подобная картина наблюдается и при исследовании других систем $Co(ClO_4)_2$ — Amin — ПК.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

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

$$[Co(ПК)_6]^{2+} + Amin \rightleftarrows [Co(ПК)_5Amin]^{2+} + ПК$$

Как правило, основной вклад в энергию связи металл—лиганд вносит неподеленная пара электронов атомов азота амина, а в узком интервале изменения значений констант ионизации pK_a оснований энергия связи определяется величиной $d_\pi - p_\pi$-взаимодействия [12—14]. Однако на основании данных [15] можно предположить, что и в широком интервале изменения pK_a лигандов существенна роль вклада π-электронов в энергию связи металл — лиганд, что согласуется с полученными в данной работе

Таблица 1

Устойчивость комплексов $[Co(Amin)(ПК)_5]^{2+}$ в пропандиол-1,2-карбонате

Амин	pK_0	$\lg K_1$	Амин	pK_0	$\lg K_1$
3-бромпиридин	3,0	0,6	Акридин	5,6	1,5
Хинолин	4,8	1,1	2-аминопиридин	6,9	1,3
Изохинолин	5,0	1,7	Третичный бутиламин	10,4	1,5
Пиридин	5,2	1,3	Диэтиламин	10,9	1,8

значениями констант равновесий. Так, изохинолин образует более устойчивые или сравнимые по прочности соединения с перхлоратом кобальта(II), чем третичный бутиламин или диэтиламин соответственно, хотя последние являются гораздо более сильными основаниями (табл. 1).

Согласно теории кристаллического поля, для шестикоординационных соединений кобальта(II) в видимой и ИК области должны наблюдаться переходы $^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$, $^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$, $^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$ [16]. Четырехкоординационные комплексы кобальта(II) характеризуются гораздо более интенсивными переходами в видимой и ближней ИК области $^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$ и $^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(F)$. Как видно из рис. 2, в спектре раствора перхлората кобальта(II) в ПК положение полос и их малая интенсивность согласуется с шестикоординационным строением внутренней координационной сферы комплекса. По сравнению со спектром $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ ($\nu_3 \approx 20\,000\ см^{-1}$, $\nu_1 \approx 8350\ см^{-1}$ [16]) в спектре пропандиол-1,2-карбонатного раствора перхлората кобальта(II) наблюдается смещение полос поглощения на 100—500 $см^{-1}$. Исследованные спектров поглощения перхлората кобальта(II) при различных концентрациях указывает на наличие в растворе только одной координационной формы $[Co(ПК)_6]^{2+}$.

Положение полос поглощения и их малая интенсивность (табл. 2) позволяют предположить для всех комплексов кобальта(II) с аминами в растворе с соотношением [Co] : [Amin] = 1 : 1 координационное число 6, т. е. состав $[Co(Amin)(ПК)_5]^{2+}$. В спектрах растворов перхлората кобальта(II) с увеличением мольных отношений [Py] : [Co] наблюдается гипсохромное смещение и возрастание интенсивности максимума поглощения полосы ν_2 в 2 раза (табл. 2, рис. 2), что связано с образованием менее симметричных комплексных частиц $[Co(Py)_x(ПК)_{6-x}]^{2+}$. При соотношении [Py] : [Co] $\geqslant$ 100 положение и интенсивность максимума поглощения полосы ν_3 не изменяются, что свидетельствует об образовании комплекса с максимально возможным числом молекул координированного пиридина. Однако электронный спектр данного соединения отличается от электронного спектра поглощения безводного перхлората кобальта(II) в абсолютном пиридине (табл. 2). Для последнего характерно гипсохромное смещение полосы ν_3 и уменьшение ε_{ν_3} в 3 раза по сравнению со спектром раствора [Py] : [Co] $\geqslant$ 100 в ПК, что связано, вероятно, с образованием в растворе абсолютного пиридина ионов $[Co(Py)_6]^{2+}$. Тогда более низкая симметрия первых соединений позволяет предположить вхождение наряду с молекулами пиридина молекул ПК во внутреннюю координационную сферу комплекса $[Co(Py)_x(ПК)_{6-x}]^{2+}$.

Спектры изохинолиновых, хинолиновых и 3-бромпиридиновых комплексов аналогичны спектрам соответствующих пиридиновых комплексов (табл. 2).

Спектры поглощения растворов при мольных отношениях [ТБА] : [Co] $>$ 1 существенно отличаются по интенсивности и характеру погло-

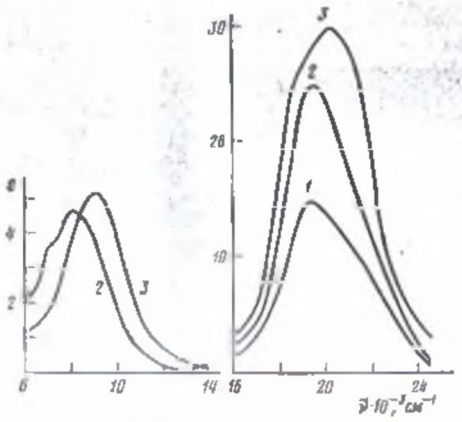

Рис. 2. Электронные спектры поглощения комплексов, образующихся в растворе $Co(ClO_4)_2$ и ПК (*1*) при добавлении Ру до [Co] : [Py] = 1 : 1 (*2*) и 1 : 100 (*3*)

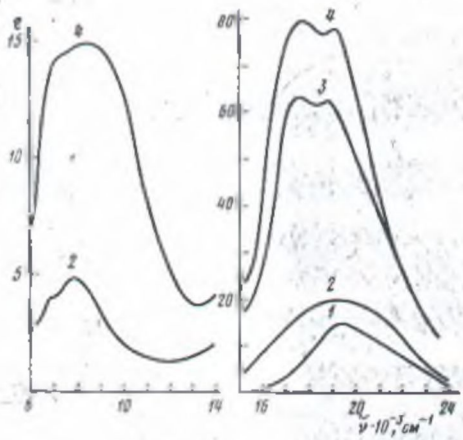

Рис. 3. Электронные спектры поглощения комплексов, образующихся в растворе $Co(ClO_4)_2$ и ПК (*1*) при добавлении ТБА до [Co]: [ТБА] = 1 : : 1 (*2*), 1 : 2 (*3*), 1 : 100 (*4*)

щения (рис. 3) от спектров вышеприведенных соединений. Спектры растворов, содержащих на 1 *моль* $Co(ClO_4)_2$ не более 1 *моля* ТБА, идентичны спектрам $[Co(ПК)_6]^{2+}$ и вышеприведенных соединений. Согласно данным по составу комплексов, в этих условиях образуются комплексы $[Co(ТБА)\cdot(ПК)_5]^{2+}$ (табл. 1). Однако при добавлении большего количества амина характер поглощения изменяется (рис. 3). Положение полос поглощения и их интенсивность позволяют сделать вывод об образовании в растворе частиц с координационным числом 4. При варьировании концентраций ТБА в растворе перхлората кобальта(II) изменяется положение и интенсивность

Таблица 2

Характеристики электронных спектров поглощения исследованных систем в ПК

Мольные соотношения	ν_2, $см^{-1}$ (ε_{max}) $^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$	ν_1, $см^{-1}$ (ε_{max}) $^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$	ν_3, $см^{-1}$ (ε_{max}) $^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$	$\nu_{3'}$, $см^{-1}$ (ε_{max}) $^4A_2 \rightarrow {}^2T_1(P)$
$Co(ClO_4)_2$ в ПК	19400 (15)	8200 (15)	–	–
$[Co(ClO_4)_2] : [3\text{-BrPy}] = 1:1$	19500 (20)	8300 (5) 7200 (5) 6700 пл *	–	–
$[Co(ClO_4)_2] : [3\text{-BrPy}] = 1:100$	20500 (30)	8900 (5) 6100 (10)	–	–
$[Co(ClO_4)_2] : [Quin] = 1:1$	19100 (15)	8200 (5) 7200 (5) 6500 (5)	–	–
$[Co(ClO_4)_2] : [Quin] = 1:100$	19300 (50)	8800 (10) 7400 (10) 6300 пл	–	–
$[Co(ClO_4)_2] : [i\text{-Quin}] = 1:1$	19300 (30)	8300 (5) 7300 пл 6200 пл	–	–
$[Co(ClO_4)_2] : [i\text{-Quin}] = 1:100$	20600 (40)	9000 (5)	–	–
$[Co(ClO_4)_2] : [Py] = 1:1$	19500 (25)	8300 (5) 7000 пл 6100 пл	–	–
$[Co(ClO_4)_2] : [Py] = 1:100$	20300 (30)	9100 (5) 6100 пл	–	–
$Co(ClO_4)_2$ в абс. хинолине	19200 (50)	8400 (15) 7300 (15)	–	–
$Co(ClO_4)_2$ в абс. изохинолине	20300 (10)	9100 (5) 7300 пл	–	–
$Co(ClO_4)_2$ в абс. пиридине	21300 (10)	9100 (5) 8700 (5)	–	–
$[Co(ClO_4)_2] : [Acr] = 1:1$	19500 (10)	8200 (5) 7100 (5) 6600 (5) 6100 пл	–	–
$[Co(ClO_4)_2] : [Acr] = 1:100$	–	–	20300 (90) 17300 (80)	8400 (5) 7800 (5)
$[Co(ClO_4)_2] : [Bim] = 1:1$	19300 (20)	8300 (5) 6900 пл 6200 пл	–	–
$[Co(ClO_4)_2] : [Bim] = 1:100$	–	–	18600 пл 17600 (600)	9100 (150)
$[Co(ClO_4)_2] : [3\text{-}NH_2Py] = 1:1$	19400 (30)	9100 (5) 8400 (5) 7300 пл	–	–
$[Co(ClO_4)_2] : [3\text{-}NH_2Py] = 1:100$	–	–	20200 пл 18200 (100) 17800 (100)	9500 пл 8000 (15) 7200 пл 6300 пл

Таблица 2 (окончание)

Мольные соотношения	ν_2, $см^{-1}$ (ε_M) $^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$	ν_1, $см^{-1}$ (ε_M) $^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$	ν_1, $см^{-1}$ (ε_M) $^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(F)$	ν_2, $см^{-1}$ (ε_M) $^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(F)$
$[Co(ClO_4)_2] : [2\text{-}NH_2Py] = 1:1$	19100 (25)	8900 пл 8200 (5) 7200 (5) 6600 (5)	–	–
$[Co(ClO_4)_2] : [2\text{-}NH_2Py] = 1:100$	–	–	19300 (160) 17600 пл	10500 (15) 7200 (20) 6500 (20)
$[Co(ClO_4)_2] : [ТБА] = 1:1$	19100 (20)	7800 (5) 6900 пл	–	–
$[Co(ClO_4)_2] : [ТБА] = 1:100$	–	–	19100 (80) 17800 (80)	8200 (15)
$[Co(ClO_4)_2] : [ДЭА] = 1:1$	19000 (15)	8200 (5) 7200 (5) 6700 (5)	–	–
$[Co(ClO_4)_2] : [ДЭА] = 1:100$	–	–	18500 пл 17600 (60)	8300 (10) 7700 пл 7200 (10) 6400 (10)

* 6700 пл — положение плеча в электронном спектре поглощения комплекса.

максимумов поглощения, что можно связать с наличием в растворе нескольких равновесных форм комплексов. По достижении 100-кратного избытка амина увеличение концентраций ТБА не изменяет спектр поглощения. В этих условиях в растворе образуются только ионы $[Co(ТБА)_4]^{2+}$.

Аналогичные изменения наблюдаются в спектрах ПК растворов перхлората кобальта(II) при содержании аминов в мольных соотношениях [Amin] : [Co] > 1, где Amin — бензимидазол, акридин, 2-аминопиридин, 3-аминопиридин, ДЭА (табл. 2).

Расчет параметров кристаллического поля комплексов проводился по методу, описанному в работах [17—19].

В табл. 3 приведены значения энергий переходов $^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(F)$, $^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$, $^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$, которые были вычислены как центры тяжести сложных электронно-колебательных полос в спектрах комплексов кобальта(II) и использованы для расчета параметров кристаллического поля. Положение полосы поглощения, соответствующей переходу $^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$, в спектрах $[Co(Amin)_x(ПК)_{6-x}]^{2+}$ принято равным $18Dq$.

Согласно значениям Dq для комплексов $[Co(Amin)_x(ПК)_{6-x}]^{2+}$, сила поля лигандов изменяется в ряду: изохинолин > 3-бромпиридин > пиридин > хинолин. Аналогично для соединений $[Co(Amin)_4]^{2+}$: акридин > > 3-аминопиридин > бензимидазол ~ 2-аминопиридин > ДЭА > ТБА (табл. 3). Как видим, нет даже качественной корреляции между изменением силы поля лигандов и величиной pK_a амина (табл. 1), что свидетельствует о значительном вкладе $d_\pi - p_\pi$-взаимодействия в общую связь металл—лиганд [20].

Для построения корреляции между величиной параметра нефелоксетичности β, который характеризует степень делокализации электронов с металла на лиганд, и свойствами лиганда необходимо выбрать теоретически рассчитанный параметр, который характеризовал бы электронное строение рассмотренных выше азотсодержащих оснований. Выбор такого

Таблица 3

Параметры кристаллического поля и вычисленные значения энергии π-разрыхляющих уровней лигандов для комплексов кобальта(II)

Комплекс	${}^4T_{2g}(F)$, см⁻¹	${}^4A_{2g}(F)$, см⁻¹	${}^4T_1(F)$, см⁻¹	${}^4T_1(P)$, см⁻¹	Dq, см⁻¹	B, см⁻¹	β	E_{π^*}, эв
$[Co(ПК)_6]^{2+}$	8400	18900	—	—	1050	450	0,44	—
$[Co(3\text{-}BrPy)_x(ПК)_{6-x}]^{2+}$	8800	19800	—	—	1100	490	0,48	—
$[Co(Py)_x(ПК)_{6-x}]^{2+}$	8700	19600	—	—	1090	480	0,47	−1,34
$[Co(i\text{-}Quin)_x(ПК)_{6-x}]^{2+}$	9100	20500	—	—	1140	460	0,45	−2,22
$[Co(Quin)_x(ПК)_{6-x}]^{2+}$	8400	18900	—	—	1050	430	0,42	−2,37
$[Co(Acr)_4]^{2+}$	—	—	10500	18400	580	770	0,75	−3,07
$[Co(Bim)_4]^{2+}$	—	—	9200	18100	610	800	0,78	−1,64
$[Co(3\text{-}NH_2Py)_4]^{2+}$	—	—	9400	18800	620	840	0,81	−1,20
$[Co(2\text{-}NH_2Py)_4]^{2+}$	—	—	9100	19200	510	870	0,84	−1,14
$[Co(ТБА)_4]^{2+}$	—	—	8200	18500	450	—	—	—
$[Co(ДЭА)_4]^{2+}$	—	—	8300	18600	460	—	—	—
$Co(ClO_4)_2$ в Py	9100	20600	—	—	1140	510	0,49	−1,34
$Co(ClO_4)_2$ в i-Quin	9000	20200	—	—	1120	460	0,45	−2,22
$Co(ClO_4)_2$ в Quin	8500	19100	—	—	1060	430	0,42	−2,37

параметра можно сделать на основании следующих рассуждений. Из литературных данных известно [21—23], что π-дативные связи в комплексах переходных металлов с аминами образуются за счет переноса электронов с d_π-орбиталей металла на первые π^*-разрыхляющие орбитали лигандов. Следовательно, в первом приближении можно использовать значения энергии этих орбиталей для оценки величины $d_\pi - p_\pi$-взаимодействия. Расчет положения π-уровней в лигандах проведен методом молекулярных орбиталей в полуэмпирическом приближении самосогласованного поля на ЭВМ М-220М. Использовалась программа [24]. Возмущение π-уровней органических реагентов при взаимодействии с металлом учитывалось, как описано в [25, 26].

В табл. 3 приведены значения энергии π-орбиталей лигандов, которые ответственны за образование $d_\pi - p_\pi$-связей в комплексах, а также значения параметра Рака B и параметра β, установленные эмпирически по спектроскопическим данным.

Очевидно, что чем ниже по энергии будут находиться π^*-разрыхляющие орбитали лигандов, тем больше возможность для образования более стабильных π-дативных связей, а значит, тем в большей степени будет осуществляться делокализация электронов с металла на лиганд. Как следует из данных табл. 3, увеличение степени ковалентности связи металл — лиганд для комплексов $[Co(Amin)_x(ПК)_{6-x}]^{2+}$ изменяется в ряду 3-бромпиридин < пиридин < изохинолин < хинолин, что коррелирует с положением π^*-разрыхляющих уровней в лигандах. Аналогичная корреляция наблюдается для других комплексов (табл. 3).

ЛИТЕРАТУРА

1. V. Jedinakova. Sb. VSCHT Praza, B17, 91 (1973).
2. Z. Luz. J. Chem. Phys., 41, 1748, (1964).
3. W. Libus. Electrochim. Acta, 16, 1749 (1971).
4. N. A. Matwiyoff. Inorg. Chem., 5, 788 (1966).
5. В. Гутман. Химия координационных соединений в неводных растворах. «Мир». М., 1971.
6. A. D. Schenau, V. Ingen. Rec. trav. chim., 91, 88 (1972).
7. V. Gutman, H. Schmidt. Monatsh. Chem., 105, 653 (1974).
8. И. Шумахер. Перхлораты, свойства, производство и применение. М., 1963.

9. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик., Э. Тупс. Органические растворители. ИЛ, М., 1958.
10. А. Гордон, Р. Форд. Спутник химика. «Мир», М., 1976.
11. Спектроскопические методы в химии комплексных соединений. Под ред. В. М. Вдовенко. «Химия», Л., 1964.
12. J. O. Cabral, H. C. A. King, S. M. Nelson, T. M. Shepherd. J. Chem. Soc., A, 1348 (1966).
13. H. C. A. King, E. Körös, S. M. Nelson, J. Chem. Soc., A, 4832 (1964).
14. H. C. A. King. J. Chem. Soc., 5449 (1963).
15. О. Н. Мирошников. Автореферат канд. дис., Киев, 1976.
16. К. Бальхаузен. Введение в теорию поля лигандов. «Мир», М., 1964.
17. L. Carlin. Transition metal chemistry, 1, 32 (1965).
18. F. A. Cotton, D. M. L. Goodgame, M. Goodgame. J. Amer. Chem. Soc., 83, 4690 (1961).
19. Y. Tanabe, S. Sugano. J. Phys. Soc. Japan, 9, 753 (1954).
20. Е. М. Шусторович. Химическая связь в координационных соединениях. «Знание», М., 1975.
21. P. Day, N. Sanders. J. Chem. Soc., A, 1530 (1967).
22. P. Day, N. Sanders. J. Chem. Soc., A, 1536 (1967).
23. M. M. Dhingra. Chem. Phys. Lett., 10, 86 (1971).
24. Г. И. Каган, И. Ф. Фундылер, Г. М. Каган. Теор. и экспер. химия, 2, 589 (1966).
25. H. L. Schläfer, E. Konig. Z. phys. Chem., N. F., 30, 145 (1961).
26. Л. И. Саварский. Химия гетероцикл. соед., 4, 520 (1972).

Киевский государственный
университет им. Т. Г. Шевченко

Поступила в редакцию
16 ноября 1977 г.