

УДК 541.49.651:546.742

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЕРХЛОРАТА НИКЕЛЯ (II)
С АМИНАМИ В ПРОПАНДИОЛ-1,2-КАРБОНАТЕ

Скопенко В. В., Мирошников О. Н., Глушенко Л. В., Трофимчук А. К.

Ранее было показано, что кобальт (II) образует с аминами в пропандиол-1,2-карбонате (ПК) комплексы $[\text{Co}(\text{Амин})_2(\text{ПК})_{2-3}]^{2+}$ и $[\text{Co}(\text{Амин})_3]^{2+}$ [1]. Продолжая эти исследования, мы изучили взаимодействие перхлората никеля (II) с азотсодержащими основаниями в названном растворителе. Литературных данных об этом взаимодействии не обнаружено.

Для изучения комплексообразования в ПК, содержащем на 1 мол. $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ от 0,1 до 100 мол. хинолина (Q), 5,6-бепхинолина (BQ), пиридина (Py), изохинолина (i-Q), акридина (Acg), бензимидазола (Bim), 2-аминопиридина (2- NH_2Py), пиперидина (Pip), использовали $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки «ч. д. а.». Водный перхлорат никеля растворяли в ПК и хранили в течение нескольких суток над цеолитами марки NaA (4 А), предварительно прокаленными при 500° . После фильтрования получен раствор безводного перхлората никеля (II) в ПК, который сохраняли от попадания влаги из воздуха. Согласно данным анализа по Фишеру, содержание следов воды в растворе не превышает 0,005%.

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

Для полученных в растворе комплексов изучены электронные спектры поглощения в области $5500\text{—}28500\text{ см}^{-1}$. Записи спектров проводили на приборе «Perkin-Elmer». Измерения оптической плотности выполнены для растворов с постоянной концентрацией перхлората никеля (II) (0,03 мол.) и переменной концентрацией монодентатного органического основания (0,0015—3 мол.). Растворы сравнения содержали в ПК амины той же концентрации, что и исследуемые растворы.

Как видно из рис. 1, в спектре раствора безводного перхлората никеля (II) в ПК положение полос и их малая интенсивность согласуются с шестикординатным строением внутренней координационной сферы комплекса. По сравнению со спектром $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ($\nu_1=25300$, $\nu_2=13500$, $\nu_3=8500\text{ см}^{-1}$ [3]) в спектре пропандиол-1,2-карбонатного раствора перхлората никеля (II) наблюдается смещение максимумов полос поглощения на $100\text{—}300\text{ см}^{-1}$. Исследование спектров поглощения перхлората никеля (II) при различных концентрациях указывает на наличие в растворе только одной координационной формы. С учетом сказанного выше, а также принимая во внимание [3, 4], можно полагать, что при растворении перхлората никеля (II) в растворе образуются $[\text{Ni}(\text{ПК})_6]^{2+}$ -комплексы.

На рис. 1 в качестве примера приведены спектры поглощения растворов перхлората никеля (II), содержащих различные количества хинолина. Положение полос поглощения и их малая интенсивность позволяют предположить образование $[\text{Ni}(\text{Q})_x(\text{ПК})_{6-x}]^{2+}$ -комплексов. Аналогичные изменения наблюдаются в спектрах растворов перхлората ни-

желя (II) при добавлении других изученных аминов. В табл. 1 приведены положения максимумов полос поглощения, их интенсивность и отнесенные для комплексов никеля (II). Положение ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ полосы для 5,6-бензхинолинатного и акридинатного комплексов никеля (II) оп-

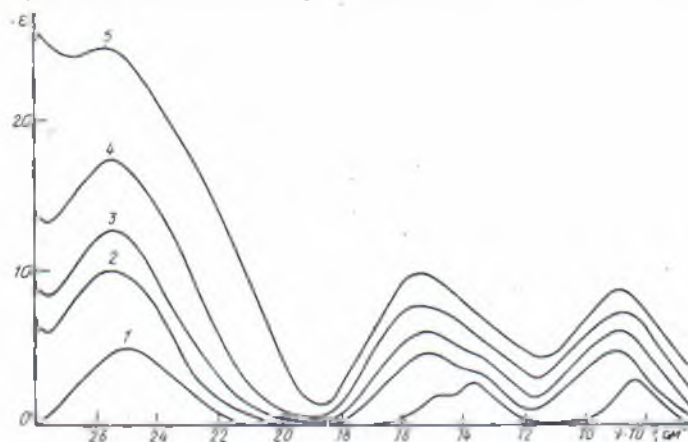


Рис. 1. Электронные спектры поглощения растворов, содержащих: 1 — $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ в ПК; 2 — $[\text{Ni}]:[\text{Q}] = 1:1$; 3 — $[\text{Ni}]:[\text{Q}] = 1:4$; 4 — $[\text{Ni}]:[\text{Q}] = 1:8$; 5 — $[\text{Ni}]:[\text{Q}] = 1:65$.

ределить не удалось, так как в области $3300\text{--}24\,000\text{ см}^{-1}$ наблюдается интенсивное поглощение самих аминов.

На рис. 2 приведены данные, полученные при спектрофотометрическом исследовании растворов $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2\text{--Py--ПК}$ при $\nu = 26\,000$ и $16\,000\text{ см}^{-1}$. Для нахождения состава и расчета констант равновесия реакций и образования аминных комплексов данные, приведенные на рис. 2, обрабатывали методом ограниченного логарифмирования [5].

Таблица 1

Характеристика электронных спектров поглощения исследованных систем в ПК

Молярные соотношения	$\nu_3, \text{ см}^{-1}(\epsilon_v);$ ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$	$\nu_2, \text{ см}^{-1}(\epsilon_v);$ ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$	$\nu_1, \text{ см}^{-1}(\epsilon_v);$ ${}^2A_{2g} \rightarrow {}^2T_{2g}(F)$
$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ в ПК	25200(5)	13800(1); 15100(1)	8500(1)
$[\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2]:[\text{Q}] = 1:1$	25400(10)	15200(5); 13800 пл	9000(5)
$[\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2]:[\text{Q}] = 1:50$	25600(25)	15400(10)	9200(10)
$[\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2]:[\text{Py}] = 1:1$	26600(15)	16400(10)	9800(5)
$[\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2]:[\text{Py}] = 1:100$	26900(15)	16700(10)	10000(5)
$[\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2]:[\text{BQ}] = 1:1$	—	15200(5)	9000(5)
$[\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2]:[\text{BQ}] = 1:60$	—	15200(5)	9000(5)
$[\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2]:[\text{Bim}] = 1:1$	25200(10)	15500(10)	9600(5)
$[\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2]:[\text{Bim}] = 1:25$	25900(15)	16000(15)	9600(5)
$[\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2]:[\text{Act}] = 1:1$	—	15200(5)	8700(5)
$[\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2]:[\text{Act}] = 1:25$	—	15500(15)	8900(15)
$[\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2]:[2\text{-NH}_2\text{Py}] = 1:1$	25600(10)	15000(5)	9000(5)
$[\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2]:[2\text{-NH}_2\text{Py}] = 1:10$	—	16400(5)	9800(5)
$[\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2]:[\text{Pip}] = 1:1$	25200(10)	15200(5); 13800(5)	8800(5)
$[\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2]:[\text{Pip}] = 1:30$	25400(10)	15000(5)	8800(5)

Как видно из рис. 3, в изученных концентрационных условиях образуются комплексы с соотношением $[Ni] : [Py]$, равным 1 : 1. Отклонения при измерении оптической плотности двух параллельных серий растворов при одной длине волны составляли не более 0,01. Точность в опре-

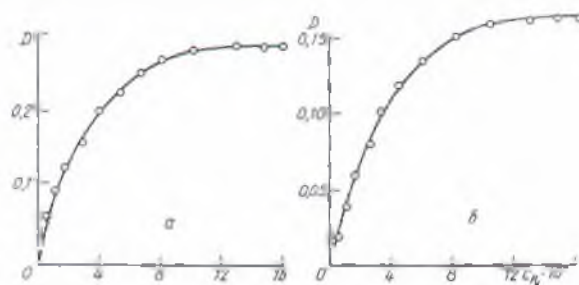


Рис. 2. Зависимость оптической плотности растворов $Ni(ClO_4)_2$ — Py —ПК от концентрации добавленного амина при $\nu=26000$ (а) и 16000 cm^{-1} (б).

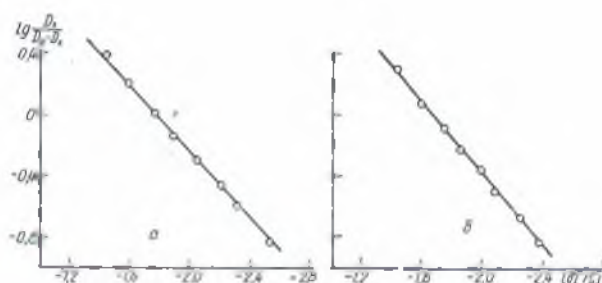


Рис. 3. Результаты расчета состава и устойчивости образующегося комплекса ($lg K = 1.8$): а — $n=1.0$; б — $n=1.1$.

делении констант равновесия составляет ± 0.1 ед. $lg K$. Аналогичная картина наблюдается при исследовании других систем $Ni(ClO_4)_2$ —Амин—ПК.

В табл. 2 приведены значения логарифмов констант равновесия, соответствующие присоединению одной молекулы монодентатного основания к никелю (II)



Согласно этим данным, присоединение одной молекулы изохинолина, пиридила, акридина, 2-аминопиридина к никелю (II) характеризу-

Таблица 2

Устойчивость $[Ni(\text{Амин})(ПК)_5]^{2+}$ -комплексов в пропандиол-1,2-карбонате

Амин	pK_a	$lg K_1$	Амин	pK_a	$lg K_1$
Хинолин	4.8	1.5	Акридин	5.6	1.7
5,6-Бензхинолин	—	1.5	2-Аминопиридин	6.9	1.8
Изохинолин	5.0	1.8	Пиперидин	11.2	—0.23
Пиридин	5.2	1.8			

ется близкими значениями констант равновесия. Обращает внимание существенно малое значение константы образования комплексов $[\text{Ni}(\text{Pip})(\text{ПК})_2]^{2+}$, хотя пиперидин является наиболее сильным основанием из всех изученных аминов. Следует отметить отсутствие корреляции между величинами констант ионизации pK_a оснований и значениями констант равновесия реакций образования комплексов $[\text{Ni}(\text{Амин})(\text{ПК})_2]^{2+}$.

Расчет параметров кристаллического поля комплексов проводили по методу, описанному в [6]. Значения энергий ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$, ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$, ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$ -переходов, которые были вычислены как центры тяжести электронно-колебательных полос в спектрах комплексов никеля (II) и использованы для расчета параметров кристаллического поля, приведены в табл. 3.

Таблица 3

Параметры кристаллического поля $[\text{Ni}(\text{Амин})(\text{ПК})_2]^{2+}$ -комплексов

Амин	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ см^{-1}	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ см^{-1}	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$ см^{-1}	D_q , см^{-1}	B , см^{-1}	β	$\chi_{\text{набл}}$, см^{-1}	ΔX , см^{-1}
Без амина	25100	14400	8550	855	930	0,88	11400	250
Хинолин	25050	14750	8800	880	890	0,84	10200	500
5,6-Бензхинолин	—	—	8950	895	—	—	—	—
Пиридин	26250	16100	9950	995	840	0,79	10200	150
Акридин	—	—	8700	870	—	—	—	—
Бензимидазол	25200	14600	9500	950	750	0,71	9700	300
2-Аминопиридин	25250	14800	8900	890	890	0,84	10500	100
Пиперидин	25050	14500	8700	870	900	0,86	10000	800

Согласно значениям Dq для комплексов $[\text{Ni}(\text{Амин})(\text{ПК})_2]^{2+}$, сила поля лигандов изменяется в ряду: пиридин $>$ бензимидазол $>$ 5,6-бензхинолин $>$ 2-аминопиридин $>$ акридин $\sim$ пиперидин. Как видно корреляция между изменением силы поля лигандов и величиной pK_a амина отсутствует (см. табл. 3), что свидетельствует о значительном вкладе $d_{\pi}-P_{\pi}$ -взаимодействия в общую связь металл—лиганд. В соответствии со значениями параметра нефелоксетичности β $d_{\pi}-P_{\pi}$ -взаимодействие наиболее существенно проявляется в бензимидазольном комплексе перхлората никеля (II) и уменьшается в ряду: пиридин $>$ хинолин $>$ 2-аминопиридин $\sim$ пиперидин. Минимальное проявление $d_{\pi}-P_{\pi}$ -взаимодействия в пиперидиновом комплексе согласуется с отсутствием в его электронной структуре π -молекулярных орбиталей.

Проведена оценка величины тетрагонального искажения комплексов $[\text{Ni}(\text{Амин})(\text{ПК})_2]^{2+}$. Для комплексов октаэдрической симметрии величина, равная разности энергий $E_4[T_{1g}(P)]$ и $E_3[T_{1g}(F)]$ уровней $\chi_{\text{расчет}}$, и величина, спектрально наблюдаемая $\chi_{\text{набл}} = \nu_3 - \nu_2$, должны совпадать. По данным [7], разность между этими величинами при отсутствии тетрагонального искажения не должна превышать 600 см^{-1} . В табл. 3 приведены величины $\chi_{\text{набл}}$ и значения $\Delta X = \chi_{\text{расчет}} - \chi_{\text{набл}}$. Энергии $T_{1g}(P)$ и $T_{1g}(F)$ уровней определяли по [6]. Согласно значениям ΔX , замещение одной молекулы пропандиол-1,2-карбоната на молекулу хинолина, пиридина, бензимидазола, 2-аминопиридина не приводит к существенному искажению октаэдрической симметрии внутренней координационной сферы $[\text{Ni}(\text{Амин})(\text{ПК})_2]^{2+}$ -комплексов. Исключение составляет пиперидиновый комплекс никеля (II).

ЛИТЕРАТУРА

1. Скопенко В. В., Мирошников О. Н., Глушенко Л. В., Трофимчук А. К. Исследование взаимодействия перхлората кобальта (II) с азотсодержащими основаниями в пропандиол-1,2-карбонате.— «Коорд. химия», 1978, 4.
2. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тулс Э. Органические растворители.— М.: Изд-во иностр. лит., 1958.— 518 с.
3. Бальхаузен К. Введение в теорию поля лигандов.— М.: Мир, 1964.— 360 с.
4. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах.— М.: Мир, 1971.— 220 с.
5. Колычев В. Б., Парамонова В. И.— В кн.: Спектроскопические методы в химии комплексных соединений. М.—Л.: Химия, 1964, с. 30—73.
6. Tanabe Y., Sugano S. On the absorption spectra of complex ions.— «J. of the phys. Soc. of Japan», 1954, 9, N 5, с. 753—779.
7. Шевченко Ю. Н., Давиденко Н. К., Манорик П. А., Яцмирский К. Б. Гексааминные комплексы никеля (II) со смешанной координационной сферой.— «Ж. неорг. х.», 1977, 22, № 2, с. 417—424.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила
10 апреля 1978 г.