

275. ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПЕРХЛОРАТА МЕДИ(II) С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ОСНОВАНИЯМИ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ

А.Д.Гарновский, О.Н.Мирошников, В.А.Калибасчук, Л.В.Глушенко
(Киев, Ростов-на-Дону)

Спектрофотометрически в области $28000-6000\text{ см}^{-1}$ изучено взаимодействие перхлората меди с 2-амино-4-метилпиримидином (АМП), 2-(2-пиридил)бензимидазолом (ПБИ), 4-амино-1,2,4-триазолом (АТА) в пропандиол-1,2-карбонате (ПК) и этаноле. Установлено образование комплексов состава: в ПК - $\text{Cu}(\text{АМП})^{2+}$, $\text{Cu}(\text{ПБИ})^{2+}$, $\text{Cu}(\text{ПБИ})_2^{2+}$, $\text{Cu}(\text{АТА})^{2+}$, $\text{Cu}(\text{АТА})_2^{2+}$; в этаноле - $\text{Cu}(\text{АМП})^{2+}$, $\text{Cu}(\text{ПБИ})^{2+}$, $\text{Cu}(\text{ПБИ})_2^{2+}$, $\text{Cu}(\text{ПБИ})_3^{2+}$. Рассчитаны значения логарифмов констант равновесия, соответствующие присоединению одной молекулы амина к перхлорату меди:



где Solv - молекулы ПК или этанола.

Установлено влияние природы растворителя на устойчивость образующихся в растворе комплексов. В ряду одних и тех же аминов комплексы меди более устойчивы в этаноле, чем в ПК. Показано влияние стерического фактора на устойчивость комплексов. Так, в ряду стерически эквивалентных лигандов АМП, АТА наблюдается существенное упрочнение связи металл-лиганд с ростом значений констант ионизации аминов, тогда как для стерически затрудненных лигандов такая корреляция нарушается.

В рамках теории кристаллического поля проведено отнесение наблюдаемых полос поглощения в спектрах к соответствующим электронным переходам. Положение полос поглощения и их интенсивность позволяют предположить для всех комплексов меди с аминами шестикординатное строение. Проведен расчет параметра спектроскопического расщепления Dq . Корреляция между изменением силы поля лигандов и величиной pK_a аминов установлена только для оснований с сильно отличающимися значениями констант ионизации. Обсуждена роль вклада $d_q - p_f$ - взаимодействия и стерического фактора на особенности электронного строения аминных комплексов меди.