

1. *Набиванец Б. И., Калабина Л. В., Кудрицкая Л. Н.* Растворимость гидроокисей и ионное состояние палладия (II) и платины (IV) в перхлоратных, хлоридных и сульфатных растворах.— *Журн. неорганической химии*, 1971, 16, № 12, с. 3281—3284.
2. *Набиванец Б. И., Калабина Л. В., Кудрицкая Л. Н.* Изучение состояния палладия (II) и платины (IV) в растворах минеральных кислот.— *Изв. СО АН СССР*, 1970, 4, № 9, с. 51—63.
3. *Состояние ионов четырехвалентной платины в перхлоратных, хлоридных и сульфатных растворах.*— В кн.: VII Укр. республ. конф. по неорганической химии. Тез. докл. Одесса: Изд-во Одес. ун-та, 1972, с. 66—67.
4. *Набиванец Б. И.* Состояние нобия (V) в растворах щавелевой, винной, фтористоводородной кислот и перекиси водорода.— *Журн. неорганической химии*, 1966, 11, № 12, с. 2732—2738.
5. *Шарло Г.* Методы аналитической химии.— В кн.: Количественный анализ неорганических соединений. М.: Химия, 1969, ч. II, с. 1138—1140.
6. *Пилипенко А. Т., Максименко Т. С., Луковская Н. М.* Кинетический метод определения платины (IV).— *Укр. хим. журн.*, 1980, 46, № 10, с. 1102—1106.
7. *Бабко А. К., Гридина Г. И.* Изучение полимеризации ионов циркония в растворе методом диализа.— *Журн. неорганической химии*, 1961, 6, № 6, с. 1326—1331.
8. *Лурье Ю. Ю.* Справочник по аналитической химии.— М.: Химия, 1979.—480 с.

Киевский
политехнический институт

Поступила
29 марта 1982 г.

УДК 546.732—386

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ Co(II) С 2-МЕТИЛ- И 1,2-ДИЗАМЕТИЛБЕНЗИМИДАЗОЛОМ

К. Ф. Слюсаренко, М. В. Артеменко, Д. И. Лапина, Г. А. Походня, Н. И. Захаренко

Кобальт (II), как известно, относится к биометаллам. Координационные соединения этого металла с производными бензимидазола являются одной из составных частей витамина B₁₂. В работах [1, 2] описаны комплексные соединения ряда солей Co(II), содержащих анионы неорганических кислот, с 2-метилбензимидазолом (МБИ) и 1,2-диметилбензимидазолом (ДМБИ). В данной работе изучены условия синтеза и определено строение ряда координационных соединений этих лигандов с солями Co(II), в состав которых входят анионы карбоновых кислот. Исследование состава и свойств этих веществ может дать ценную информацию о механизме биопроцесса, протекающего при поступлении витамина B₁₂ в организм.

2-Метилбензимидазол и 1,2-диметилбензимидазол готовили и очищали по методикам [3, 4]. Соли Co(II) с анионами органических кислот получали, действуя на избыток карбоната кобальта соответственно муравьиной, уксусной, пропионовой и масляной кислотами. После отделения избытка карбоната кобальта фильтрат упаривали до начала кристаллизации. Полученные таким способом соли перекристаллизовывали из воды.

ИК-спектры поликристаллов координационных соединений Co(II) и свободных лигандов записывали на спектрофотометре «Spekord IR-75» в области 400—4000 см⁻¹. Применяли методику прессования веществ в таблетки с KBr. Зависимость магнитной восприимчивости от температуры χ_T определяли методом Фарадея. В качестве эталона использовали хром высокой чистоты ($\chi_{уд} = 3,26 \cdot 10^{-6}$ см³/г·атом). Спектры отражения поликристаллов регистрировали на спектрофотометре СФ-14. Для получения дифрактограмм был использован рентгеновский дифрактометр «Гейгерфлекс» фирмы «Ригаку Денки» (Япония). Применявшаяся методика описана в работе [5]. Интенсивность отражений оценивали по десятибалльной шкале, межплоскостные расстояния определяли согласно табличным данным.

Состав синтезированных соединений и результаты их анализа, температуры разложения и окраска приведены в табл. 1.

Соединение I. 0,2 г МБИ и 0,207 г $\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растирали в агатовой ступке до получения однородной массы. Полученную смесь растворяли в водно-метанольном растворе и оставляли для кристаллизации. Синие кристаллы отделяли от маточного раствора и промывали небольшим количеством метанола, а затем эфира. Это и все остальные вещества сушили при 100–105° и анализировали.

Соединения II, III, IV получали, растворяя мелкозернистую смесь компонентов в минимальном количестве метанола (соотношение компонентов 2 : 1). Для каждого синтеза было использовано 0,2 г лиганда. При медленном упаривании растворов кристаллизуются указанные соединения. После отделения от маточного раствора кристаллы промывали бензолом и в заключенные эфиром.

Соединение V. Соль $\text{Co}(\text{II})$ растворяли в минимальном количестве метанола. К полученному раствору добавляли 0,2 г ДМБИ (соотношение компонентов 2 : 1), ре-

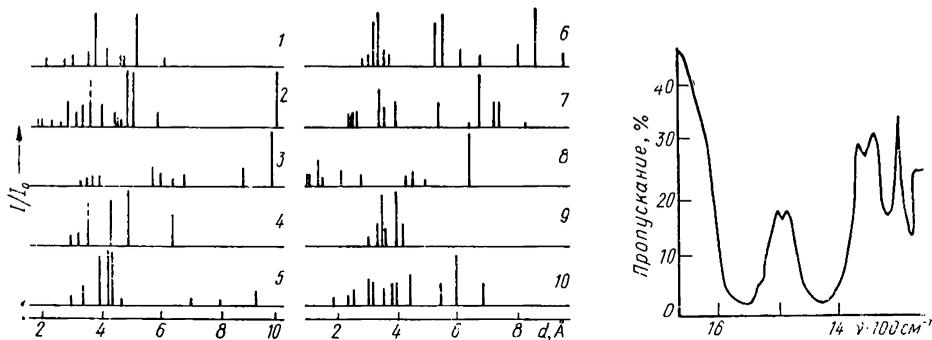


Рис. 1. Штрих-диаграммы лигандов и комплексных соединений: 1 — МБИ; 2 — $2\text{МБИ} \times \text{Co}(\text{СНО}_2)_2 \cdot 4\text{Н}_2\text{О}$; 3 — $2\text{МБИ} \cdot \text{Co}(\text{С}_2\text{Н}_3\text{О}_2)_2$; 4 — $2\text{МБИ} \cdot \text{Co}(\text{С}_3\text{Н}_5\text{О}_2)_2$; 5 — $2\text{МБИ} \times \text{Co}(\text{С}_4\text{Н}_7\text{О}_2)_2$; 6 — ДМБИ; 7 — $2\text{ДМБИ} \cdot \text{Co}(\text{С}_2\text{Н}_3\text{О}_2)_2 \cdot 4\text{Н}_2\text{О}$; 8 — $\text{ДМБИ} \cdot \text{Co}(\text{С}_2\text{Н}_3\text{О}_2)_2 \times 4\text{Н}_2\text{О}$; 9 — $2\text{ДМБИ} \cdot \text{Co}(\text{С}_3\text{Н}_5\text{О}_2)_2$; 10 — $2\text{ДМБИ} \cdot \text{Co}(\text{С}_4\text{Н}_7\text{О}_2)_2$.

Рис. 2. Фрагмент ИК-спектра соединения IV.

акционную смесь нагревали с обратным холодильником до полного растворения лиганда, затем оставляли до начала кристаллизации. После отделения кристаллов от маточного раствора их промывали бензолом и эфиром.

Соединение VI получали аналогично соединению V, изменив лишь соотношение компонентов на 1 : 1.

Соединение VII. ДМБИ (0,3 г) и $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2$ (0,21 г) растирали в сухом виде, а затем растворяли в метаноле. К раствору до появления масла прибавляли бензол. Масло отделяли и вызывали его кристаллизацию энергичным потиранием стеклянной палочки о стенки сосуда. Кристаллы промывали эфиром.

Соединение VIII синтезировали аналогично соединению VII, используя для этого 0,300 г ДМБИ и 0,239 г $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2$.

Все полученные соединения устойчивы на воздухе, растворимы в метаноле, разлагаются водой. Из табл. 1 видно, что МБИ и ДМБИ с солями кобальта (II), содержащими анионы органических кислот, образуют соединения состава 2 : 1. Только ацетат кобальта (II) с ДМБИ образует соединение состава 1 : 1.

Таблица 1

Состав синтезированных веществ и их анализ

Соединение	Состав	Окраска	$T_{\text{разл.}} \text{ } ^\circ\text{C}$	Co
I	$2 \text{ МБИ} \cdot \text{Co}(\text{СНО}_2)_2 \cdot 4\text{Н}_2\text{О}$	Синяя	110	12,06
II	$2 \text{ МБИ} \cdot \text{Co}(\text{С}_2\text{Н}_3\text{О}_2)_2$	Розово-фиолетовая	120	12,50
III	$2 \text{ МБИ} \cdot \text{Co}(\text{С}_3\text{Н}_5\text{О}_2)_2$	»	174	12,44
IV	$2 \text{ МБИ} \cdot \text{Co}(\text{С}_4\text{Н}_7\text{О}_2)_2$	»	156	11,85
V	$2 \text{ ДМБИ} \cdot \text{Co}(\text{С}_2\text{Н}_3\text{О}_2)_2 \cdot 2\text{Н}_2\text{О}$	»	138	10,25
VI	$\text{ДМБИ} \cdot \text{Co}(\text{С}_2\text{Н}_3\text{О}_2)_2 \cdot 4\text{Н}_2\text{О}$	Зеленая	200	14,45
VII	$2 \text{ ДМБИ} \cdot \text{Co}(\text{С}_3\text{Н}_5\text{О}_2)_2$	Розово-фиолетовая	161	11,65
VIII	$2 \text{ ДМБИ} \cdot \text{Co}(\text{С}_4\text{Н}_7\text{О}_2)_2$	»	172	11,02

Для подтверждения химической индивидуальности полученных соединений по результатам рентгеноструктурного анализа были построены штрих-диаграммы (рис. 1). Штрих-диаграммы характеризуются определенным набором относительных интенсивностей и межплоскостных расстояний, что указывает на химическую индивидуальность, кристаллический характер рассматриваемых соединений и отсутствие изоструктурности.

В ИК-спектрах соединений I и V в сравнении с ИК-спектром свободного лиганда дополнительно выявлены полосы при $3500\text{--}3400\text{ см}^{-1}$, которые могут быть отнесены к валентным колебаниям $\nu(\text{OH})$ групп.

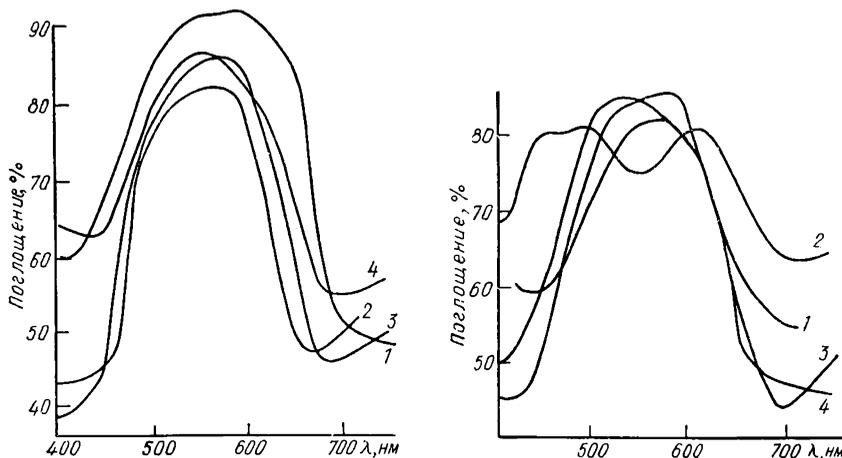


Рис. 3. Спектры поглощения поликристаллов комплексных соединений с МБИ: 1—I; 2—II; 3—III; 4—IV.

Рис. 4. Спектры поглощения поликристаллов комплексных соединений с ДМБИ: 1—V; 2—VI; 3—VII; 4—VIII.

пы молекул кристаллизационной воды, наличие которой в указанных соединениях подтверждается анализом [6]. В области $1400\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ ИК-спектры соединений I—V и VII, VIII однотипны. Фрагмент ИК-спектра соединения IV приведен на рис. 2. В рассматриваемом участке спектра наблюдается две широкие полосы с максимумами при 1410 и 1560 см^{-1} , которые, по-видимому, принадлежат симметричным и антисимметричным валентным колебаниям мостиковой группы $\nu(\text{COO})$ [6, 7], хотя они частично замаскированы полосами валентных колебаний $\nu(\text{C}=\text{N})$ имидазольного кольца. То, что присоединение молекул лигандов к комплексообразователю в координационных соединениях с МБИ и ДМБИ осуществляется через атом азота в поло-

во, %			Вычислено, %			
N	C	H	Co	N	C	H
11,45	44,20	5,05	12,09	11,50	44,36	5,75
12,68	53,76	5,03	13,31	12,70	54,43	4,98
11,85	56,20	5,23	12,56	11,94	56,30	5,44
11,25	57,68	5,94	11,85	11,26	57,95	6,03
10,34	48,30	5,88	10,88	10,34	48,79	6,28
6,98	39,32	5,97	14,92	7,09	39,50	6,07
11,06	57,63	6,00	11,85	11,26	57,95	6,03
10,50	59,01	6,35	11,23	10,66	59,43	6,47

жении 3, косвенно подтверждается лишь тем, что в ИК-спектрах координационных соединений с МБИ смещение полосы валентных колебаний группы NH не наблюдается.

Кривые светопоглощения поликристаллов рассматриваемых соединений, записанные в интервале 400—700 нм, приведены на рис. 3, 4. Видно, что кривые светопоглощения соединений II—V и VII, VIII однотипны. В области 550—560 нм имеется одна широкая полоса, которая может быть отнесена к электронному переходу ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ октаэдрического комплекса Co(II). Кривая светопоглощения соединения I также имеет одну широкую полосу с нечетким максимумом при 650 нм, что характеризует тетраэдрические комплексы Co(II). Контуры кривой светопоглощения поликристаллов соединения VI не характерны для соединений Co(II). В изученной области спектра имеется две полосы с довольно четкими максимумами при 472 и 620 нм. Вероятно, это соединение относится к тем соединениям Co(II), которые являются пятикоординационными с квадратнопирамидальной или бипирамидальной конфигурацией. Теоретические расчеты показали, что для таких координационных соединений Co(II) в области 400—700 нм должно находиться две полосы, обусловленные $d-d$ -переходами, с положением их максимумов, приблизительно соответствующим найденным нами экспериментально [8].

Таблица 2

Магнитные характеристики веществ

Соединение	T, К	$\chi'_M \cdot 10^6$, см ³ /моль	$\mu_{\text{эф}}$, М. Б.	Соединение	T, К	$\chi'_M \cdot 10^6$, см ³ /моль	$\mu_{\text{эф}}$, М. Б.
I	289	7981	4,31	VI	290	5785	3,67
	306	7087	4,18		311	5356	3,66
	323	6708	4,18		324	4666	3,49
	339	6489	4,21		348	4452	3,53
	355	6168	4,20		360	4360	3,56
II	289	9058	4,59	379	4253	3,60	
	306	8425	4,56	393	4222	3,66	
	323	8172	4,62	405	4145	3,67	
	355	7287	4,57	VII	300	7056	4,13
	369	6871	4,57		317	6521	4,08
III	290	7226	4,11		325	6326	4,06
	307	6686	4,06		341	6002	4,06
	324	6439	4,10		356	5718	4,05
	340	6169	4,11	371	5475	4,05	
	355	5832	4,08	386	5192	4,02	
	370	5809	4,16	VIII	289	6452	3,87
	385	5674	4,19		301	6280	3,90
	397	5596	4,22		313	7978	3,88
412	5157	4,13	329		5546	3,83	
IV	291	6060	3,77		339	5330	3,81
	308	5464	3,68		349	5157	3,81
	325	5042	3,63		363	4898	3,78
	341	4893	3,68		372	4812	3,79
	364	4818	3,76	390	4596	3,80	
	371	4570	3,69				
	386	4446	3,72				
	398	4272	3,70				

Зависимость магнитных характеристик координационных соединений от температуры приведена в табл. 2. Значения $\mu_{\text{эф}}$, вычисленные по формуле $\mu_{\text{эф}} = 2,84\sqrt{\chi'_M T}$, для всех соединений в изученном интервале температур практически не изменяются. Величины магнитных моментов несколько занижены, что, по-видимому, обусловлено наличием слабого антиферромагнитного взаимодействия [9], вызванного образованием соединений полимерного характера с косвенным взаимодействием. Роль мостиковых групп могут выполнять карбонатные группы.

