

6. Химия комплексонов и их применение. -Калинин: Изд-во Калининского гос. ун-та, 1986. -С. 85—91.
7. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.

8. Smith R.M., Martell A.E. Critical stability constants. -New York: Plenum Press, 1976. -Vol. 4. -P. 107.
9. Яцимирский К.Б., Козачкова А.Н. // Докл. АН УССР. Сер. Б. -1989. -№ 11. -С. 57—61.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 27.04.2006

УДК 546.74:546.73:546.76

Л.Г. Рейтер, Е.А. Шульженко

ПОЛИАДЕРНЫЕ АМИНОЭТИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НИКЕЛЬ (II)—КОБАЛЬТ (III) И НИКЕЛЬ (II)—ХРОМ (III)*

Изучено взаимодействие ионов Ni^{2+} с *fac*-[M₂Etm₃] (M — Co, Cr; Etm — NH₂C₂H₄O⁻). Показано, что в водном растворе образуется соединение состава $Ni^{2+} \cdot 2(fac-CoEtm_3)$. Спектрофотометрическим методом найдено значение константы устойчивости, а также констант скорости обратимой изомеризации фрагмента CoEtm₃ этого соединения. *Tris*-аминоэтилат хрома в присутствии Ni^{2+} подвергается акватации, найдена константа скорости этого процесса. Выделены кристаллические полиядерные соединения Ni^{2+} с продуктами акватации *tris*-аминоэтилата хрома. Обсуждается влияние ионов Ni^{2+} на скорости изомеризации и акватации фрагментов MEtm₃ полиядерных комплексов. Предложена методика гравиметрического определения нитрат-ионов, которая использована для синтезированных соединений.

Полиядерные гетерометалльные комплексы с депротонированными этаноламинами могут найти применение как прекурсоры электрокатализаторов, как биологически активные вещества [1, 2].

Удобным способом получения таких соединений является взаимодействие солей *d*-металлов с нелабильным аминоэтилатом кобальта (III) [3—6], который можно рассматривать как своеобразный лиганд за счет донорных атомов кислорода депротонированного аминоэтанола. Этим способом были синтезированы комплексы состава $MX_2 \cdot (fac-CoEtm_3) \cdot nH_2O$ и $MX_2 \cdot 2(fac-CoEtm_3) \cdot nH_2O$ (Etm — NH₂C₂H₄O⁻, X — однозарядные анионы и 1/2 SO₄, M — Mg, Co, Ni, Cu, Zn и др.) [3—6], однако не было изучено состояние и устойчивость этих соединений в растворах. Практически отсутствовали данные о возможности получения полиядерных комплексов при взаимодействии MX_2 с аналогичным хромсодержащим аминоэтилатом *fac*-[CrEtm₃].

Ранее [7, 8] нами определены состав и константы устойчивости соединений, образующихся в водных растворах при действии ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} на *tris*-аминоэтилаты кобальта (III) и хрома

(III), изучена кинетика реакций их изомеризации и акватации, синтезированы новые Cu (II)—Cr (III) и Zn (II)—Cr (III) соединения. В настоящей работе нами исследованы соединения, образующиеся при взаимодействии ионов Ni^{2+} с *tris*-аминоэтилатами *fac*-[CoEtm₃] и *fac*-[CrEtm₃].

При действии ионов Ni^{2+} на водный раствор *fac*-[CoEtm₃] наблюдается существенное коротковолновое смещение обеих *d-d*-полос в электронном спектре *tris*-аминоэтилата (табл. 1, рис. 1). Для определения состава образующегося гетерометаллического комплекса использовали метод изомолярных серий. Из полученных при 340 и 600 нм данных (рис. 2) можно заключить, что образующееся соединение имеет состав 1:2, то есть $Ni^{2+} \cdot 2(fac-CoEtm_3)$. Соединение состава 1:1 в этих условиях не обнаружено. Образование соединений состава 1:2 было показано также для аналогичных систем Cu^{2+} —*fac*-[CoEtm₃] и Zn^{2+} —*fac*-[CoEtm₃] [7, 8].

Для определения константы устойчивости β_2 соединения $Ni^{2+} \cdot 2(fac-CoEtm_3)$ изучали изменение оптической плотности растворов, содержащих *fac*-[CoEtm₃] и Ni^{2+} (далее А и В) в молярном

* Работа выполнена при поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Министерства образования и науки Украины.

Т а б л и ц а 1

Параметры полос в электронных спектрах поглощения водных растворов изучаемых соединений

Соединение	Электронный переход	λ_{\max} , нм	ϵ_{\max} *
<i>fac</i> -[CrEtm ₃] \cdot 3H ₂ O**	$4T_{2g} \leftarrow 4A_{2g}$	549	130
	$4T_{1g} \leftarrow 4A_{2g}$	407	129
Ni ²⁺ \cdot 2(CrEtm ₃)***	$4T_{2g} \leftarrow 4A_{2g}$	543	119
	$4T_{1g} \leftarrow 4A_{2g}$	404	115
(NiHEtm) ₂ (CrEtm ₂ (H ₂ O)OH) ₃ (NO ₃) ₄ \cdot 10H ₂ O	$4T_{2g} \leftarrow 4A_{2g}$	556	60
	$4T_{1g} \leftarrow 4A_{2g}$	406	55
(NiHEtm) ₂ (CrEtm ₂ (H ₂ O)OH) ₃ Cl ₄ \cdot 12H ₂ O	$4T_{2g} \leftarrow 4A_{2g}$	563	60
	$4T_{1g} \leftarrow 4A_{2g}$	405	53
(NiHEtm)(NiEtm)(CrEtm ₂ (H ₂ O)OH) ₂ (NO ₃) ₃	$4T_{2g} \leftarrow 4A_{2g}$	556	63
	$4T_{1g} \leftarrow 4A_{2g}$	402	69
(NiHEtm)(CrEtm ₂ (H ₂ O)OH)SO ₄ \cdot 4H ₂ O	$4T_{2g} \leftarrow 4A_{2g}$	552	81
	$4T_{1g} \leftarrow 4A_{2g}$	402	80
[CrEtm ₂ (OH) ₂] ⁻ **	$(4T_{2g} \leftarrow 4A_{2g})$	565	46.6
	$(4T_{1g} \leftarrow 4A_{2g})$	415	44.6
<i>fac</i> -[CoEtm ₃] \cdot 3H ₂ O**	$1T_{1g} \leftarrow 1A_{1g}$	552	174
	$1T_{2g} \leftarrow 1A_{1g}$	390	221
<i>mer</i> -[CoEtm ₃] \cdot 3H ₂ O	$(1T_{1g} \leftarrow 1A_{1g})$	575	86
	$(1T_{2g} \leftarrow 1A_{1g})$	395	124
Ni ²⁺ \cdot 2(<i>fac</i> -CoEtm ₃)***	$1T_{1g} \leftarrow 1A_{1g}$	528	170
	$1T_{2g} \leftarrow 1A_{1g}$	374	223
Ni ²⁺ \cdot 2(<i>mer</i> -CoEtm ₃)***	$1T_{1g} \leftarrow 1A_{1g}$	550	83.2

* Значения ϵ рассчитаны для концентрации 1 моль/л хромофорных групп, содержащих аминоэтилаты Cr или Co; ** по данным работы; *** свежеприготовленный раствор, содержащий ионы Ni²⁺ (нитрат никеля) и соответствующий *трис*-аминоэтилат.

соотношении 2:1, при разбавлении и соответствующем увеличении ширины кюветы (l) так, чтобы произведение lc было постоянным (c — суммарная концентрация диссоциированной и недиссоциированной форм A_2B в растворе). Тогда наблюдаемое при 600 нм увеличение оптической плотности растворов может быть связано с диссоциацией полиядерного соединения на исходные реагенты ($A_2B \leftrightarrow 2A + B$). Согласно [8] в этом случае справедливо выражение:

$$D_{600} = lc(\epsilon_{A_2B} + (2\epsilon_A - \epsilon_{A_2B})(4\beta_2)^{-1/3} c^{-2/3}),$$

где ϵ_A и ϵ_{A_2B} — молярные коэффициенты поглощения соединений A и A_2B в растворе.

Действительно, зависимость D_{600} от $c^{-2/3}$ является линейной (рис. 3), коэффициент линейной корреляции составляет 0.99. Исходя из парамет-

ров этой зависимости рассчитано значение ϵ_{A_2B} и β_2 ($\epsilon_A=104$ по данным спектра *fac*-[CoEtm₃], $\epsilon_{A_2B}=67.2$, $\lg\beta_2=9.48 \pm 0.03$). Значения $\lg\beta_2$ для аналогичных цинк-кобальтового и медно-кобальтового комплексов составляют, соответственно, 8.98 и 9.76. Эти значения отвечают обычной последовательности изменения устойчивости комплексов в ряду: Cu²⁺>Ni²⁺>Zn²⁺.

Спектры поглощения растворов соединений Ni²⁺ с *fac*-CoEtm₃ и Ni²⁺ с *mer*-[CoEtm₃] существенно различаются (рис. 1). Однако оба они изменяются во времени, приближаясь друг к другу. Спектр поглощения раствора, содержащего продукты превращений, занимает промежуточное положение между спектрами исходных соединений (рис. 1). Ранее [8, 9] было показано, что в водном растворе "свободный" *fac*-CoEtm₃ необратимо превращается в *mer*-изомер, причем скорость процесса значительно возрастает при снижении pH вследствие образования более реакционно-способной протонированной формы комплекса. Такой же процесс, но с намного меньшей скоростью происходит, когда *трис*-аминоэтилат кобальта является фрагментом полиядерного комплекса Zn²⁺ \cdot 2(*fac*-CoEtm₃) [8]. Для

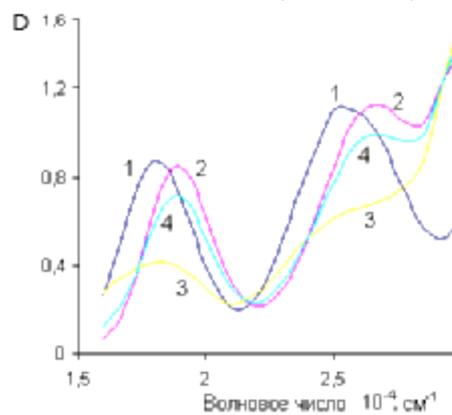


Рис. 1. Электронные спектры поглощения растворов: *fac*-[CoEtm₃] (1); Ni(NO₃)₂ и *fac*-[CoEtm₃] (2); Ni(NO₃)₂ и *mer*-[CoEtm₃] (3); Ni(NO₃)₂ и *fac*-[CoEtm₃] или Ni(NO₃)₂ и *mer*-[CoEtm₃], выдержанных 10 ч при 25 °С (4). Концентрация комплексов Co (III) — 5 \cdot 10⁻³, Ni (II) — 2.5 \cdot 10⁻³ моль/л.

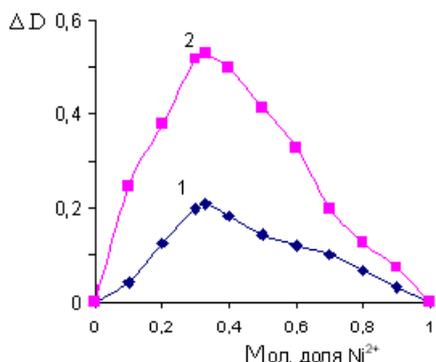


Рис. 2. Отклонения от аддитивности оптической плотности при длинах волн 600 (1) и 340 нм (2) в изоляционной серии растворов, содержащих Ni^{2+} и $\text{fac}[\text{CoEtm}_3]$. Суммарная концентрация компонентов $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; молярная доля Ni^{2+} — $C_{\text{Ni}^{2+}} : (C_{\text{Ni}^{2+}} + C_{[\text{CoEtm}_3]})$.

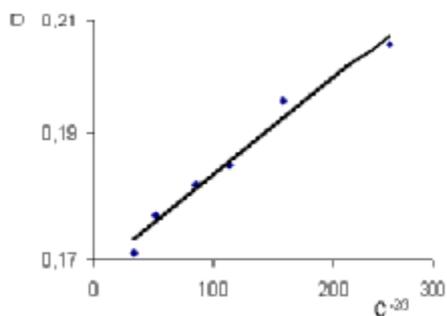


Рис. 3. Зависимость оптической плотности ($\lambda=600$ нм) растворов, содержащих Ni^{2+} и $\text{fac}[\text{CoEtm}_3]$ в молярном отношении 1:2, от $(c(\text{Ni}))^{-2/3}$ (произведение lc — $2.5 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$ ·см, $T=288$ К).

изучаемых никель-кобальтовых комплексов изомеризация фрагмента CoEtm_3 является, по-видимому, обратимым процессом.

Исходя из значений оптической плотности растворов ($\lambda=520$ нм), содержащих Ni^{2+} и $\text{fac}[\text{CoEtm}_3]$, Ni^{2+} и $\text{mer}[\text{CoEtm}_3]$, а также раствора, в котором эти формы находятся в равновесии, найдено, что при 30°C и pH 8.75 степень $\text{mer} \rightarrow \text{fac}$ превращения составляет 74.5 %, значение константы $\text{mer} \rightarrow \text{fac}$ равновесия K_c равно 2.93.

Поскольку превращение $\text{mer} \rightarrow \text{fac}$ CoEtm_3 идет в этом случае значительно глубже, чем обратный процесс, более точные кинетические данные могут быть получены для первого из этих процессов. Кинетику $\text{mer} \rightarrow \text{fac}$ изомеризации исследовали спектрофотометрическим методом при длине волны 520 нм, 30°C , значении pH 8.75, общей концентрации $\text{Ni}(\text{II})$ $2.5 \cdot 10^{-3}$, CoEtm_3 — $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Изучаемый процесс описывается кинетическим уравнением для обратимых реакций

первого порядка (рис. 4). Значение суммарной константы скорости прямой и обратной реакции составляет $6.42 \cdot 10^{-4} \text{c}^{-1}$, констант скорости $\text{mer} \rightarrow \text{fac}$ и $\text{fac} \rightarrow \text{mer}$ изомеризации — $4.79 \cdot 10^{-4}$ и $1.63 \cdot 10^{-4} \text{c}^{-1}$ соответственно.

В работе [9] было показано, что протекание практически необратимой $\text{fac} \rightarrow \text{mer}$ изомеризации $[\text{CoEtm}_3]$ можно объяснить тем, что mer -изомер по данным квантово-химических расчетов имеет более низкую (на 8 ккал·моль $^{-1}$) энергию, чем fac -изомер. Однако можно предположить, что fac -конфигурация трис -аминоэтилата стабилизируется при его взаимодействии с ионом Ni^{2+} , так как характерное для него координационное число 6 реализуется, когда этот ион связан с двумя октаэдрами fac-CoEtm_3 , на каждой грани которых находится 3 донорных атома кислорода. По-видимому, соединение Ni^{2+} с mer-CoEtm_3 менее устойчиво, так как на гранях октаэдра трис -аминоэтилата кобальта в этом случае находится только 1 или 2 донорных атома кислорода. Иная ситуация возникает для цинк-кобальтовых соединений, так как характерное для Zn^{2+} координационное число 4 может быть реализовано в соединении с $\text{Zn}^{2+} \cdot 2(\text{mer-CoEtm}_3)$.

При 30°C , значении pH 8.75 константы скорости $\text{fac} \rightarrow \text{mer}$ изомеризации CoEtm_3 составляют для $\text{Ni}^{2+} \cdot 2(\text{fac-CoEtm}_3)$, $\text{Zn}^{2+} \cdot 2(\text{fac-CoEtm}_3)$ и "свободного" $\text{fac}[\text{CoEtm}_3]$, соответственно, $1.63 \cdot 10^{-4}$, $5.02 \cdot 10^{-4}$ [8] и $1.57 \cdot 10^{-2} \text{c}^{-1}$ (рассчитано по данным работ [8, 9]).

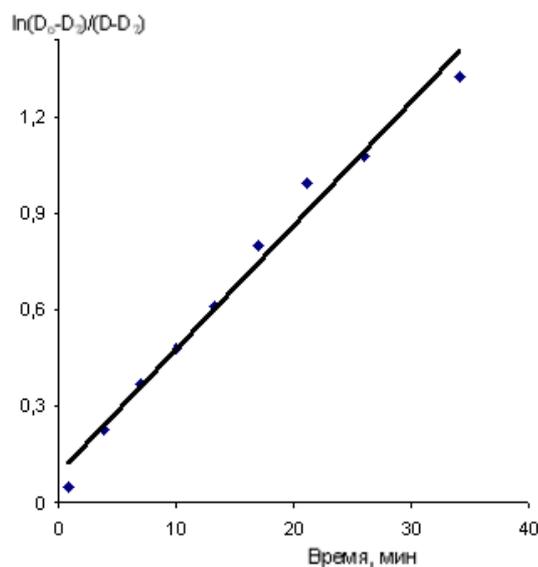


Рис. 4. Кинетика обратимой $\text{mer} \rightarrow \text{fac}$ изомеризации CoEtm_3 в растворе, содержащем $2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л $\text{mer}[\text{CoEtm}_3]$ при 30°C , pH 8.75 ($\lambda=520$ нм).

В работе [8] высказано предположение, что значительно меньшую скорость $fac \rightarrow mer$ изомеризации $CoEtM_3$ как фрагмента полиядерных комплексов по сравнению со "свободным" *трис*-аминоэтилатом можно объяснить тем, что ион M^{2+} блокирует атомы кислорода аминоэтилата кобальта и препятствует его превращению в лабильную протонированную форму. Процесс осуществляется только для небольшой части "свободного" *трис*-аминоэтилата, находящегося в равновесии с полиядерным комплексом. В связи с этим уменьшение скорости изомеризации при переходе от цинк-кобальтового к никель-кобальтовому комплексу, вероятно, связано с повышением его устойчивости и уменьшением концентрации "свободного" *трис*-аминоэтилата.

При действии ионов Ni^{2+} на $fac-[CrEtM_3]$ в его электронном спектре поглощения наблюдается коротковолновое смещение обеих $d-d$ -полос (табл. 1, рис. 5), однако значительно меньшее, чем в системе $Ni^{2+}-fac-[CoEtM_3]$. В связи с этим не представляется возможным спектрофотометрическим методом установить состав и устойчивость образующихся в растворах никель-хромовых соединений.

Спектр поглощения раствора, содержащего соединение Ni^{2+} с $fac-[CrEtM_3]$, быстро изменяется во времени, наблюдается уменьшение оптической плотности практически во всей области наблюдаемых длин волн и длинноволновое смещение низкоэнергетической $d-d$ -полосы (рис. 5). При этом возрастают также значения pH растворов. Согласно данным работы [10] это можно объяснить замещением аминоэтилата во внутренней сфере $fac-[CrEtM_3]$ на молекулы воды и образова-

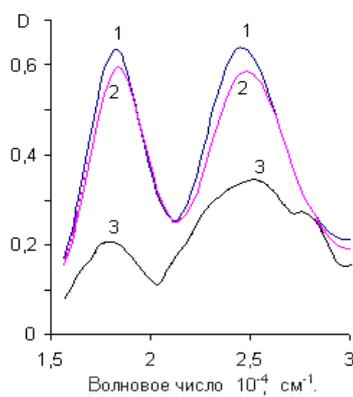
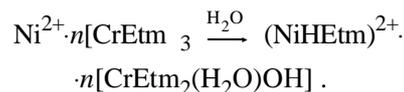


Рис. 5. Электронные спектры поглощения растворов, содержащих: $fac-[CrEtM_3]$ (1); $Ni(NO_3)_2$ и $fac-[CoEtM_3]$ (2); $Ni(NO_3)_2$ и $fac-[CoEtM_3]$, выдержанных 24 ч при 20 °С (3). Концентрация комплексов Cr (III) в растворах — $5 \cdot 10^{-3}$, Ni (II) — $2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (2, 3).

нием $[CrEtM_2(H_2O)OH]$. Другой продукт замещения — аминоэтанол — связывается с ионами Ni^{2+} , образуя весьма устойчивый комплекс [11]. Изучаемому процессу, вероятно, отвечает схема:



Представлялось интересным определить скорость акватации никель-хромового комплекса и сопоставить ее с приведенными в работах [8, 10] соответствующими данными для аминоэтилатного цинк-хромового соединения и "свободного" $fac-[CrEtM_3]$. Кинетику акватации изучали спектрофотометрическим методом ($\lambda=520$ нм) при соотношении $Ni^{2+}:fac-[CrEtM_3]$, равном 1:2. Постоянное значение pH 8.15 поддерживали при помощи буферного раствора борная кислота — бура. Реакция описывается кинетическим уравнением первого порядка. Для расчета констант скорости использовали разницу текущих значений оптической плотности (D) и оптической плотности раствора, содержащего $(NiHEtm)^{2+}$ и продукт замещения одной аминоэтилатной группы во внутренней сфере $fac-[CrEtM_3]$ (D_∞). Для приготовления этого раствора к $Ni(NO_3)_2$ добавляли описанный в работе [10] $[CrEtM(HEtm)(H_2O)_2]SO_4 \cdot H_2O$ и моноэтаноламин в молярном соотношении 1:2:1 и доводили значение pH до 8.15 боратным буферным раствором. Найденное значение константы скорости акватации никель-хромового комплекса составляет $2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, цинк-хромового соединения $Zn^{2+} \cdot 2(CrEtM_3)$ в тех же условиях — $1.3 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ [8], свободного $fac-[CrEtM_3]$ — $0.83 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ [10]. Таким образом, ионы Zn^{2+} и еще в большей мере Ni^{2+} ускоряют акватацию *трис*-аминоэтилата хрома.

Согласно [8, 10] акватация $fac-[CrEtM_3]$ происходит при атаке связи Cr—O молекулой воды. Группа OH аминоэтанола в случае полиядерных комплексов $M^{2+} \cdot n(CrEtM_3)$ затем связывается с находящимся в непосредственной близости ионом M^{2+} . Это затрудняет хелатацию аминоэтанола и возвращение интермедиата в исходное соединение, способствует разрыву оставшейся связи Cr—N при атаке молекулы воды. В результате аминоспирт координируется ионом M^{2+} . Большая устойчивость $NiHEtm^{2+}$ по сравнению с $ZnHEtm^{2+}$ [11], согласно этим представлениям, должна привести к возрастанию скорости акватации, что согласуется с экспериментальными данными.

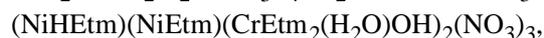
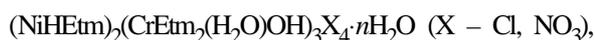
Кристаллические аминоэтилатные никель-хромовые соединения синтезированы при действии метанольных или диметилсульфоксидных

Т а б л и ц а 2

Результаты анализа (найдено/вычислено, %) полиядерных Ni—Cr (III) комплексов с аминоэтилатом

Состав комплекса	Ni	Cr	X	N
(NiHEtm)(NiEtm)(CrEtm ₂ (H ₂ O)OH) ₂ (NO ₃) ₃	13.7/14.0	11.4/12.4	22.2/22.2	15.2/15.0
(NiHEtm) ₂ (CrEtm ₂ (H ₂ O)OH) ₃ (NO ₃) ₄ ·10H ₂ O	9.26/9.11	12.5/12.1	18.5/19.2	13.3/13.0
(NiHEtm) ₂ (CrEtm ₂ (H ₂ O)OH) ₃ Cl ₄ ·12H ₂ O	9.58/9.63	13.3/12.8	11.3/11.6	9.22/9.19
(NiHEtm)(CrEtm ₂ (H ₂ O)OH)SO ₄ ·4H ₂ O	11.2/11.9	11.1/10.5	18.8/19.4	9.49/8.49

растворов солей никеля NiX₂ на *fac*-[CrEtm₃]-3H₂O. Состав и результаты элементного анализа полученных соединений приведены в табл. 2. В выделенных соединениях соотношения Ni:Cr составляют 1:1 (X — NO₃, SO₄) и 2:3 (X — NO₃, Cl). Следует отметить, что такие же соотношения M (II)—Cr (III) найдены для описанных ранее [7, 8] аминоэтилатных медно-хромовых и цинк-хромовых соединений. В спектрах поглощения всех синтезированных никель-хромовых соединений наблюдается длинноволновое смещение *d-d*-полос по сравнению с исходным *fac*-[CrEtm₃] и уменьшение их интенсивности (табл. 1). Этот эффект противоположен тому, что наблюдается в свежеприготовленных растворах, содержащих Ni²⁺ и *fac*-[CrEtm₃] (табл. 1). Это позволяет предположить, что в синтезированных комплексах аминоэтилат во внутренней сфере [CrEtm₃] частично замещается на молекулы воды и координируется ионом никеля. В соответствии с данными элементного анализа для них предложены формулы:



В этих соединениях, как и в исследованных методом рентгеноструктурного анализа медно-кобальтовых комплексах с (2-диметиламино)-этилатом Cu₂Co(OH)X₂(Me₂Ea)₃ [12], атомы металлов связаны мостиковыми OH-группами и атомами кислорода аминоэтилата.

Исходные *трис*-аминоэтиллаты *fac*-[CrEtm₃]-3H₂O, *fac*- и *mer*-[CoEtm₃]-3H₂O синтезированы по методикам, приведенным в работах [10, 13].

(NiHEtm)(NiEtm)(CrEtm₂(H₂O)OH)₂(NO₃)₃. К раствору 2.5·10⁻³ моль Ni(NO₃)₂·6H₂O в 10 мл метанола при перемешивании добавляли 5·10⁻³ моль кристаллического [CrEtm₃]-3H₂O. Через 10 мин непрореагировавший *трис*-аминоэтилат хрома отделяли, к фильтрату добавляли 50 мл ацетона. Образовавшийся мелкокристаллический осадок отфи-

льтровывали, промывали ацетоном. Выход 70 %. Кристаллы серо-синего цвета, растворимы в воде, ДМФА, ДМСО, не растворимы в метаноле, изопропанол и ацетоне.

(NiHEtm)₂(CrEtm₂(H₂O)OH)₃(NO₃)₄·10H₂O. Получали аналогично, используя ДМСО (5 мл) в качестве растворителя для Ni(NO₃)₂·6H₂O. Продукт очищали переосаждением из насыщенного метанольного раствора добавлением ацетона. Выход 50 %. Кристаллы серо-красного цвета, растворимы в воде, метаноле, ДМФА и ДМСО, не растворимы в изопропанол и ацетоне.

(NiHEtm)₂(CrEtm₂(H₂O)OH)₃Cl₄·12H₂O. Получали по приведенной выше методике, используя раствор NiCl₂·6H₂O в 10 мл метанола, очищали переосаждением из метанола добавлением ацетона. Выход 80 %. Кристаллы серого цвета, растворимы в воде, метаноле, не растворимы в ДМФА, ДМСО, изопропанол и ацетоне.

(NiHEtm)(CrEtm₂(H₂O)OH)SO₄·4H₂O. Синтезировали по приведенной выше методике, исходя из [CrEtm₃]-3H₂O и раствора NiSO₄·7H₂O в 30 мл метанола. Выход 70 %. Кристаллы серо-красного цвета, растворимы в воде, не растворимы в ДМФА, ДМСО, изопропанол, метаноле и ацетоне.

В полученных соединениях азот определяли по Дюма, для других элементов использовали методики, приведенные в работе [14]: никель — гравиметрическим методом в виде диметилглиоксимата, SO₄²⁻ — в виде сульфата бария, ионы Cl⁻ — потенциометрическим титрованием нитратом серебра. Хром окисляли до дихромат-ионов действием пероксодисульфата аммония и затем определяли потенциометрическим титрованием раствором сульфата железа (II), при этом ионы Cl⁻ предварительно удаляли нагреванием навески комплекса с концентрированной серной кислотой.

Нитрат-ионы определяли по разработанной нами гравиметрической методике, в которой используется образование малорастворимого в мета-

ноле *транс*-[CoEn₂Cl₂]NO₃ (En — этилендиамин). Оценка растворимости этого соединения в метаноле проведена кондуктометрическим методом. Электрическое сопротивление метанола квалификации х.ч., насыщенного метанольного раствора *транс*-[CoEn₂Cl₂]NO₃, растворов NaBr (C(NaBr) — 3.12·10⁻³ и 1.04·10⁻³ моль/л) в ячейке Аррениуса при 25 °С составили соответственно 42.1, 3.13, 1.13 и 3.09 кОм. Поскольку природа катиона и аниона мало влияет на значения эквивалентной электрической проводимости растворов одно-однозарядных солей в метаноле, можно заключить, что растворимость *транс*-[CoEn₂Cl₂]NO₃ составляет около 1·10⁻³ моль/л, а произведение растворимости — примерно 1·10⁻⁶. Тогда содержание не осажденного нитрата в 15 мл насыщенного раствора *транс*-[CoEn₂Cl₂]NO₃ при избыточной концентрации 0.01 моль/л осаждающего реагента *транс*-[CoEn₂Cl₂]⁺ не превысит 0.1 мг.

Для выполнения анализа используется *транс*-[CoEn₂Cl₂]Cl, который может неограниченно долго сохраняться в виде кристаллов и в метанольных растворах даже при нагревании до температуры кипения метанола. Растворимость его при 25 °С составляет 0.025 моль/л. Методика синтеза этого соединения описана во многих руководствах, например в [15]. Мешают анионы ClO₄⁻, NCS⁻, Γ, которые образуют с *транс*-[CoEn₂Cl₂]⁺ нерастворимые в метаноле соединения. Предложенная методика применима для соединений, растворимых в метаноле либо образующих растворимые в метаноле протонированные формы.

К навеске анализируемого вещества, содержащего около 10 мг нитрат-ионов, добавляли 10 мл метанола и 2–3 капли ледяной уксусной кислоты (реакция раствора должна быть кислой). Если необходимо, нагревали до растворения анализируемого вещества. Добавляли насыщенный метанольный раствор *транс*-[CoEn₂Cl₂]Cl, взятого примерно в 1.5-кратном избытке. Раствор приобретал зеленую окраску, характерную для ионов *транс*-[CoEn₂Cl₂]⁺. Оставляли на 5–10 ч. При этом часть метанола испарялась, объем раствора уменьшался до 15–20 мл. Зеленые кристаллы *транс*-[CoEn₂Cl₂]NO₃ отделяли на стеклянном фильтре, промывали ацетоном, высушивали при 70–80 °С. Фактор пересчета NO₃/[CoEn₂Cl₂]NO₃ составлял 0.199.

Для определения рН применяли иономер ЭВ-74, измерения электрического сопротивления — мост Р-5010, для изучения спектров поглощения и кинетики — спектрофотометр СФ-46. При измерении спектров поглощения комплексов их рас-

творы охлаждали до 10 °С для замедления процессов изомеризации и акватации.

При кинетических исследованиях концентрации реагентов составляли: нитрата никеля — 2.5·10⁻³, изомеров [CoEtm₃] и (*fac*-CrEtm₃) — 5·10⁻³ моль/л.

РЕЗЮМЕ. Вивчено взаємодію йонів Ni²⁺ з *fac*-[MEtm₃] (M — Co, Cr; Etm — NH₂C₂H₄O⁻). Показано, що у водних розчинах утворюється сполука Ni²⁺·2(*fac*-CoEtm₃). Спектрофотометричним методом визначено значення константи стійкості, а також констант швидкості оборотної *fac* → *mer* та *mer* → *fac* ізомеризації фрагмента CoEtm₃ цієї сполуки. *Трис*-аміноетилат хрому в присутності Ni²⁺ піддається аквазації, визначена константа швидкості цього процесу. Виділені кристалічні поліядерні сполуки Ni²⁺ з продуктами аквазації *трис*-аміноетилату хрому. Обговорюється вплив йонів Ni²⁺ на швидкості ізомеризації та аквазації фрагментів MEtm₃ поліядерних комплексів. Запропоновано методику гравіметричного визначення нітрат-йонів, яку застосовано для синтезованих сполук.

SUMMARY. Reaction of Ni²⁺ ions with *fac*-[MEtm₃] (M — Co, Cr; Etm — NH₂C₂H₄O⁻), has been studied. The Ni²⁺·2(*fac*-MEtm₃) was found to form in aqueous solutions. The value of stability constant such as rate constant reversible *fac* → *mer* and *mer* → *fac* isomerization of the CoEtm₃ fragment of this compound was determined by spectrophotometry method. Chromium *tris*-aminoethylate undergoes aquation in presence of Ni²⁺. Crystal polynuclear nickel-chromium aminoethylate complexes were isolated. The effect of Ni²⁺ on the rates of isomerization and aquation of the MEtm₃ fragment of polynuclear complexes has been discussed. The method of gravimetric determination of nitrate-ion was proposed.

1. Пирский Ю.К., Левчук Я.Н., Рейтер Л.Г. Кублановский В.С. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 3. -С. 77–80.
2. Рижкова А.С., Полищук В.П., Будзанівська І. Г. та ін. // Бюл. ін-ту сільськогосп. мікробіології УААН. -2000. -№ 7. -С. 38, 39
3. Степаненко О.Н., Рейтер Л.Г. // Укр. хим. журн. -1992. -**58**, № 12. -С. 1047–1052.
4. Герасенкова А.Н., Удовенко В.В. // Журн. неорган. химии. -1973. -**18**, № 9. -С. 2446–2449.
5. Герасенкова А.Н., Удовенко В.В. // Там же. -1972. -**17**, № 8. -С. 2185–2188.
6. Герасенкова А.Н., Удовенко В.В. // Там же. -1974. -**19**, № 8. -С. 2178–2181.
7. Рейтер Л.Г., Бутова Е. Д., Шульженко Е.А. // Укр. хим. журн. -2004. -**70**, № 6. -С. 71–76.
8. Рейтер Л.Г., Бутова Е.Д., Шульженко Е.А., Андрийко А.А. // Там же. -2006. -№ 3. -С. 16–22.
9. Рейтер Л. Г., Бобырь С.А., Шубина Т. Е., Родионов В.Н. // Теорет. и эксперим. химия. -2005. -**41**, № 1. -С. 7–11.

10. Степаненко О.Н., Рейтер Л.Г. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 6. -С. 71—75.
11. Удовенко В.В., Рейтер Л.Г., Потаскалова Н.И. // Журн. неорган. химии. -1970. -**15**, № 1. -С. 97—101.
12. Makhankova V.G., Vassilyeva O.Yu., Kozozay V.N. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -2002. -P. 4253—4259.
13. Удовенко В.В., Степаненко О.Н. // Журн. неорган. химии. -1967. -**12**, № 8. -С. 2106—2110.
14. Шарло Г. Методы аналитической химии. -М.:Л.: Химия, 1965.
15. Неорганические синтезы, сб. II. -М.: Изд-во иностр. лит., 1951.

Национальный технический университет Украины
"Киевский политехнический институт"

Поступила 28.09.2005

УДК 541.49:546.27316

А.Н. Чеботарев, М.В. Шестакова

КОМПЛЕКСНЫЕ ТЕТРАФТОРОБОРАТЫ КОБАЛЬТА (II) С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ОСНОВАНИЯМИ

Синтезированы комплексные тетрафторобораты кобальта (II) с азотсодержащими органическими основаниями, установлен их состав. На основании результатов проведенного физико-химического исследования определены центры координации органических лигандов и характер связывания тетрафтороборат-иона, предложено строение полученных комплексов.

Ранее [1—4] было установлено, что одним из основных факторов, определяющих характер связывания тетрафтороборат-иона в координационных соединениях с пространственно незатрудненными органическими лигандами, является электронодонорная способность органического основания, в частности его основность (pK_a). Данная характеристика определяет число молекул органического лиганда, участвующих в координации, и следовательно, возможность вхождения во внутреннюю сферу комплекса и тетрафтороборатных групп. Настоящая работа выполнена в продолжение систематического исследования и посвящена изучению состава и строения комплексных тетрафтороборатов Co (II) со следующими азотсодержащими органическими основаниями: бензтриазол (БТА, pK_a 1.61), бензимидазол (БИА, pK_a 5.5), морфолин (Мр, pK_a 8.33), бензиламин (БА, pK_a 9.33), трет-бутиламин (*t*-БА, pK_a 10.78), пиперидин (ПП, pK_a 11.2). Полученные данные позволили составить целостную картину изменения характера связывания BF_4^- -иона при изменении природы не только органического лиганда.

Тетрафтороборатные комплексы синтезировали, как описано в работе [3]. Элементный и физико-химический анализ были выполнены согласно методикам, приведенным в [1, 3]. Результаты атомно-абсорбционного определения кобальта и бора приведены в табл. 1; погрешности

определения содержания кобальта лежат в интервале $\pm 0.09...0.14$, бора — $\pm 0.03...0.08$. Спектры диффузного отражения регистрировали на спектрофотометре СФ-18 в интервале волновых чисел $13000—25000\text{ см}^{-1}$, в качестве стандарта использовался MgO. Измерения магнитной восприимчивости проводили по методу Гуи [5] и рассчитывали с помощью диамагнитных поправок.

Полученные комплексные соединения представляют собой окрашенные кристаллические продукты в случае комплексов с БТА и БИА и аморфные — для соединений с Мр, БА, *t*-БА и ПП. Все синтезированные комплексы достаточно устойчивы на воздухе и ограниченно растворимы в органических растворителях различной природы: соединения с БТА и БИА растворимы в ДМФА и ДМСО, в то же время остальные комплексы не растворимы ни в одном из использованных растворителей.

В соответствии с данными элементного, атомно-абсорбционного и титриметрического анализов (табл. 1) состав синтезированных соединений может быть представлен общей формулой $CoL_n(BF_4)_2$, где $n=2$, если L — Мр, БА, *t*-БА и ПП, $n=4$ — для соединения с БИА.

При синтезе соединений Co с БТА с использованием растворителя (метанол), а также без растворителя при различных соотношениях металл—органический лиганд был получен тетрафторо-