

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

### ПОЛИЯДЕРНЫЕ АМИНОЭТИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НИКЕЛЬ (II)—КОБАЛЬТ (III) И НИКЕЛЬ (II)—ХРОМ (III)\*

Изучено взаимодействие ионов  $Ni^{2+}$  с *fac*-[M(Etm)<sub>3</sub>] (M — Co, Cr; Etm — NH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sup>-</sup>). 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 CoEtm<sub>3</sub> 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 MEtm<sub>3</sub> 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 — NH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sup>-</sup>, X — однозарядные анионы и 1/2 SO<sub>4</sub>, 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*-[CrEtm<sub>3</sub>].

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*-[CoEtm<sub>3</sub>] и *fac*-[CrEtm<sub>3</sub>].

При действии ионов  $Ni^{2+}$  на водный раствор *fac*-[CoEtm<sub>3</sub>] 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*-[CoEtm<sub>3</sub>] и  $Zn^{2+}$ —*fac*-[CoEtm<sub>3</sub>] [7, 8].

Для определения константы устойчивости  $\beta_2$  соединения  $Ni^{2+} \cdot 2(fac-CoEtm_3)$  изучали изменение оптической плотности растворов, содержащих *fac*-[CoEtm<sub>3</sub>] 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	$\lambda_{\max}$ , нм	$\epsilon_{\max}$ *
<i>fac</i> -[CrEtm <sub>3</sub> ] $\cdot$ 3H <sub>2</sub> O**	$4T_{2g} \leftarrow 4A_{2g}$	549	130
	$4T_{1g} \leftarrow 4A_{2g}$	407	129
Ni <sup>2+</sup> $\cdot$ 2(CrEtm <sub>3</sub> )***	$4T_{2g} \leftarrow 4A_{2g}$	543	119
	$4T_{1g} \leftarrow 4A_{2g}$	404	115
(NiHEtm) <sub>2</sub> (CrEtm <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)OH) <sub>3</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> $\cdot$ 10H <sub>2</sub> O	$4T_{2g} \leftarrow 4A_{2g}$	556	60
	$4T_{1g} \leftarrow 4A_{2g}$	406	55
(NiHEtm) <sub>2</sub> (CrEtm <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)OH) <sub>3</sub> Cl <sub>4</sub> $\cdot$ 12H <sub>2</sub> O	$4T_{2g} \leftarrow 4A_{2g}$	563	60
	$4T_{1g} \leftarrow 4A_{2g}$	405	53
(NiHEtm)(NiEtm)(CrEtm <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)OH) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	$4T_{2g} \leftarrow 4A_{2g}$	556	63
	$4T_{1g} \leftarrow 4A_{2g}$	402	69
(NiHEtm)(CrEtm <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)OH)SO <sub>4</sub> $\cdot$ 4H <sub>2</sub> O	$4T_{2g} \leftarrow 4A_{2g}$	552	81
	$4T_{1g} \leftarrow 4A_{2g}$	402	80
[CrEtm <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> **	$(4T_{2g} \leftarrow 4A_{2g})$	565	46.6
	$(4T_{1g} \leftarrow 4A_{2g})$	415	44.6
<i>fac</i> -[CoEtm <sub>3</sub> ] $\cdot$ 3H <sub>2</sub> O**	$1T_{1g} \leftarrow 1A_{1g}$	552	174
	$1T_{2g} \leftarrow 1A_{1g}$	390	221
<i>mer</i> -[CoEtm <sub>3</sub> ] $\cdot$ 3H <sub>2</sub> O	$(1T_{1g} \leftarrow 1A_{1g})$	575	86
	$(1T_{2g} \leftarrow 1A_{1g})$	395	124
Ni <sup>2+</sup> $\cdot$ 2( <i>fac</i> -CoEtm <sub>3</sub> )***	$1T_{1g} \leftarrow 1A_{1g}$	528	170
	$1T_{2g} \leftarrow 1A_{1g}$	374	223
Ni <sup>2+</sup> $\cdot$ 2( <i>mer</i> -CoEtm <sub>3</sub> )***	$1T_{1g} \leftarrow 1A_{1g}$	550	83.2

\* Значения  $\epsilon$  рассчитаны для концентрации 1 моль/л хромофорных групп, содержащих аминоэтилаты Cr или Co; \*\* по данным работы; \*\*\* свежеприготовленный раствор, содержащий ионы Ni<sup>2+</sup> (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  $\epsilon_A$  и  $\epsilon_{A_2B}$  — 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  $\epsilon_{A_2B}$  и  $\beta_2$  ( $\epsilon_A=104$  по данным спектра *fac*-[CoEtm<sub>3</sub>],  $\epsilon_{A_2B}=67.2$ ,  $\lg\beta_2=9.48 \pm 0.03$ ). 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: Cu<sup>2+</sup>>Ni<sup>2+</sup>>Zn<sup>2+</sup>.

Спектры поглощения растворов соединений Ni<sup>2+</sup> с *fac*-CoEtm<sub>3</sub> и Ni<sup>2+</sup> с *mer*-[CoEtm<sub>3</sub>] 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*-CoEtm<sub>3</sub> 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 Zn<sup>2+</sup> $\cdot$ 2(*fac*-CoEtm<sub>3</sub>) [8]. Для

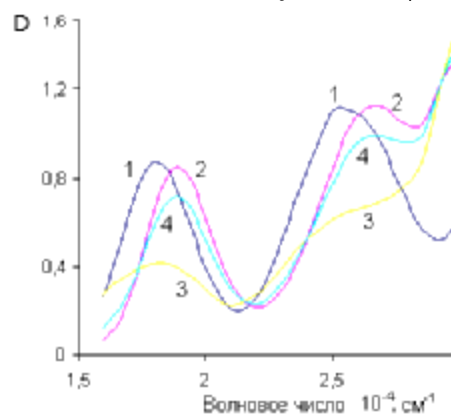


Рис. 1. Электронные спектры поглощения растворов: *fac*-[CoEtm<sub>3</sub>] (1); Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и *fac*-[CoEtm<sub>3</sub>] (2); Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и *mer*-[CoEtm<sub>3</sub>] (3); Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и *fac*-[CoEtm<sub>3</sub>] или Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и *mer*-[CoEtm<sub>3</sub>], выдержанных 10 ч при 25 °С (4). Концентрация комплексов Co (III) — 5 $\cdot$ 10<sup>-3</sup>, Ni (II) — 2.5 $\cdot$ 10<sup>-3</sup> моль/л.

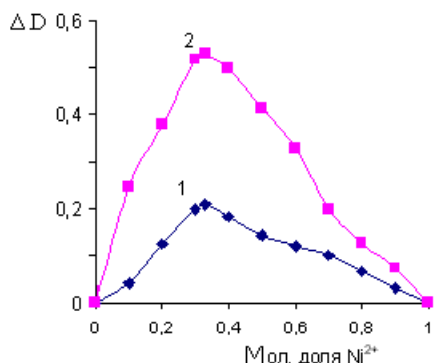


Рис. 2. Отклонения от аддитивности оптической плотности при длинах волн 600 (1) и 340 нм (2) в изоляционной серии растворов, содержащих Ni<sup>2+</sup> и *fac*-[CoEtm<sub>3</sub>]. Суммарная концентрация компонентов 5·10<sup>-3</sup> моль/л; молярная доля Ni<sup>2+</sup> — C<sub>Ni<sup>2+</sup></sub> : (C<sub>Ni<sup>2+</sup></sub> + C<sub>[CoEtm<sub>3</sub>]</sub>).

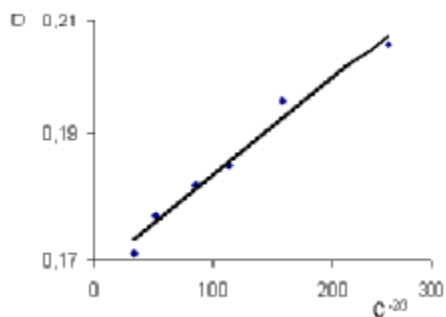


Рис. 3. Зависимость оптической плотности (λ=600 нм) растворов, содержащих Ni<sup>2+</sup> и *fac*-[CoEtm<sub>3</sub>] в молярном отношении 1:2, от (c(Ni))<sup>-2/3</sup> (произведение lc — 2.5·10<sup>-3</sup> моль·л<sup>-1</sup>·см, T=288 К).

изучаемых никель-кобальтовых комплексов изомеризация фрагмента CoEtm<sub>3</sub> является, по-видимому, обратимым процессом.

Исходя из значений оптической плотности растворов (λ=520 нм), содержащих Ni<sup>2+</sup> и *fac*-[CoEtm<sub>3</sub>], Ni<sup>2+</sup> и *mer*-[CoEtm<sub>3</sub>], а также раствора, в котором эти формы находятся в равновесии, найдено, что при 30 °С и рН 8.75 степень *mer* → *fac* превращения составляет 74.5 %, значение константы *mer* → *fac* равновесия K<sub>c</sub> равно 2.93.

Поскольку превращение *mer* → *fac* CoEtm<sub>3</sub> идет в этом случае значительно глубже, чем обратный процесс, более точные кинетические данные могут быть получены для первого из этих процессов. Кинетику *mer* → *fac* изомеризации исследовали спектрофотометрическим методом при длине волны 520 нм, 30 °С, значении рН 8.75, общей концентрации Ni (II) 2.5·10<sup>-3</sup>, CoEtm<sub>3</sub> — 5·10<sup>-3</sup> моль/л. Изучаемый процесс описывается кинетическим уравнением для обратимых реакций

первого порядка (рис. 4). Значение суммарной константы скорости прямой и обратной реакции составляет 6.42·10<sup>-4</sup> с<sup>-1</sup>, констант скорости *mer* → *fac* и *fac* → *mer* изомеризации — 4.79·10<sup>-4</sup> и 1.63·10<sup>-4</sup> с<sup>-1</sup> соответственно.

В работе [9] было показано, что протекание практически необратимой *fac* → *mer* изомеризации [CoEtm<sub>3</sub>] можно объяснить тем, что *mer*-изомер по данным квантово-химических расчетов имеет более низкую (на 8 ккал·моль<sup>-1</sup>) энергию, чем *fac*-изомер. Однако можно предположить, что *fac*-конфигурация *трис*-аминоэтилата стабилизируется при его взаимодействии с ионом Ni<sup>2+</sup>, так как характерное для него координационное число 6 реализуется, когда этот ион связан с двумя октаэдрами *fac*-CoEtm<sub>3</sub>, на каждой грани которых находится 3 донорных атома кислорода. По-видимому, соединение Ni<sup>2+</sup> с *mer*-CoEtm<sub>3</sub> 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<sup>2+</sup> координационное число 4 может быть реализовано в соединении с Zn<sup>2+</sup>·2(*mer*-CoEtm<sub>3</sub>).

При 30 °С, значении рН 8.75 константы скорости *fac* → *mer* изомеризации CoEtm<sub>3</sub> составляют для Ni<sup>2+</sup>·2(*fac*-CoEtm<sub>3</sub>), Zn<sup>2+</sup>·2(*fac*-CoEtm<sub>3</sub>) и "свободного" *fac*-[CoEtm<sub>3</sub>], соответственно, 1.63·10<sup>-4</sup>, 5.02·10<sup>-4</sup> [8] и 1.57·10<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup> (рассчитано по данным работ [8, 9]).

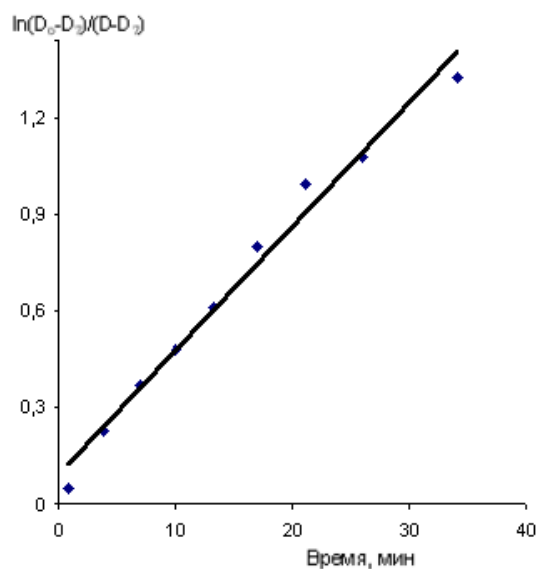


Рис. 4. Кинетика обратимой *mer* → *fac* изомеризации CoEtm<sub>3</sub> в растворе, содержащем 2.5·10<sup>-3</sup> моль/л Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и 5·10<sup>-3</sup> моль/л *mer*-[CoEtm<sub>3</sub>] при 30 °С, рН 8.75 (λ=520 нм).

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-

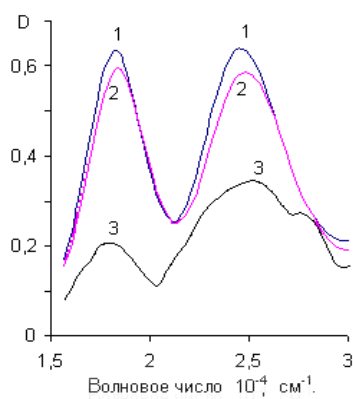
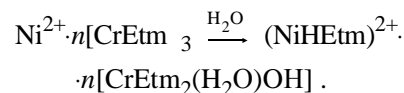


Рис. 5. Электронные спектры поглощения растворов, содержащих:  $fac-[CrEtM_3]$  (1);  $Ni(NO_3)_2$  и  $fac-[CoEtM_3]$  (2);  $Ni(NO_3)_2$  и  $fac-[CoEtM_3]$ , выдержанных 24 ч при  $20^\circ C$  (3). Концентрация комплексов Cr (III) в растворах —  $5 \cdot 10^{-3}$ , Ni (II) —  $2.5 \cdot 10^{-3}$  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  $fac-[CrEtM_3]$  ( $D_\infty$ ). 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  $2 \cdot 10^{-3} c^{-1}$ , цинк-хромового соединения  $Zn^{2+} \cdot 2(CrEtM_3)$  в тех же условиях —  $1.3 \cdot 10^{-3} c^{-1}$  [8], свободного  $fac-[CrEtM_3]$  —  $0.83 \cdot 10^{-3} c^{-1}$  [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.

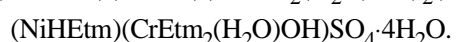
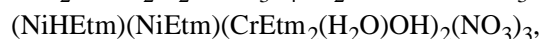
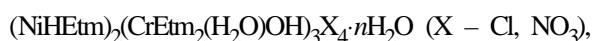
Кристаллические аминоэтилатные никель-хромовые соединения синтезированы при действии метанольных или диметилсульфоксидных

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

растворов солей никеля NiX<sub>2</sub> на *fac*-[CrEtm<sub>3</sub>]-3H<sub>2</sub>O. Состав и результаты элементного анализа полученных соединений приведены в табл. 2. В выделенных соединениях соотношения Ni:Cr составляют 1:1 (X — NO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub>) и 2:3 (X — NO<sub>3</sub>, 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*-[CrEtm<sub>3</sub>] и уменьшение их интенсивности (табл. 1). Этот эффект противоположен тому, что наблюдается в свежеприготовленных растворах, содержащих Ni<sup>2+</sup> и *fac*-[CrEtm<sub>3</sub>] (табл. 1). Это позволяет предположить, что в синтезированных комплексах аминоэтилат во внутренней сфере [CrEtm<sub>3</sub>] 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 Cu<sub>2</sub>Co(OH)X<sub>2</sub>(Me<sub>2</sub>Ea)<sub>3</sub> [12], атомы металлов связаны мостиковыми OH-группами и атомами кислорода аминоэтилата.

Исходные *трис*-аминоэтиллаты *fac*-[CrEtm<sub>3</sub>]-3H<sub>2</sub>O, *fac*- и *mer*-[CoEtm<sub>3</sub>]-3H<sub>2</sub>O синтезированы по методикам, приведенным в работах [10, 13].

(NiHEtm)(NiEtm)(CrEtm<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)OH)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. К раствору 2.5·10<sup>-3</sup> моль Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O в 10 мл метанола при перемешивании добавляли 5·10<sup>-3</sup> моль кристаллического [CrEtm<sub>3</sub>]-3H<sub>2</sub>O. 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)<sub>2</sub>(CrEtm<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)OH)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O. Получали аналогично, используя ДМСО (5 мл) в качестве растворителя для Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. 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)<sub>2</sub>(CrEtm<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)OH)<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O. Получали по приведенной выше методике, используя раствор NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 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)(CrEtm<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)OH)SO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O. Синтезировали по приведенной выше методике, исходя из [CrEtm<sub>3</sub>]-3H<sub>2</sub>O и раствора NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 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, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> — в виде сульфата бария, ионы Cl<sup>-</sup> — 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<sup>-</sup> 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*-[CoEn<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub> (En — этилендиамин). Оценка растворимости этого соединения в метаноле проведена кондуктометрическим методом. Электрическое сопротивление метанола квалификации х.ч., насыщенного метанольного раствора *транс*-[CoEn<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>, растворов NaBr (C(NaBr) — 3.12·10<sup>-3</sup> и 1.04·10<sup>-3</sup> 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*-[CoEn<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub> составляет около 1·10<sup>-3</sup> моль/л, а произведение растворимости — примерно 1·10<sup>-6</sup>. Тогда содержание не осажденного нитрата в 15 мл насыщенного раствора *транс*-[CoEn<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub> при избыточной концентрации 0.01 моль/л осаждающего реагента *транс*-[CoEn<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> не превысит 0.1 мг.

Для выполнения анализа используется *транс*-[CoEn<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]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 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NCS<sup>-</sup>, Γ, которые образуют с *транс*-[CoEn<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 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*-[CoEn<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl, взятого примерно в 1.5-кратном избытке. Раствор приобретал зеленую окраску, характерную для ионов *транс*-[CoEn<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. Оставляли на 5–10 ч. При этом часть метанола испарялась, объем раствора уменьшался до 15–20 мл. Зеленые кристаллы *транс*-[CoEn<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub> отделяли на стеклянном фильтре, промывали ацетоном, высушивали при 70–80 °С. Фактор пересчета NO<sub>3</sub>/[CoEn<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub> составлял 0.199.

Для определения pH 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<sup>-3</sup>, изомеров [CoEtm<sub>3</sub>] и (*fac*-CrEtm<sub>3</sub>) — 5·10<sup>-3</sup> моль/л.

РЕЗЮМЕ. Вивчено взаємодію йонів Ni<sup>2+</sup> з *fac*-[MEtm<sub>3</sub>] (M — Co, Cr; Etm — NH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sup>-</sup>). Показано, що у водних розчинах утворюється сполука Ni<sup>2+</sup>·2(*fac*-CoEtm<sub>3</sub>). Спектрофотометричним методом визначено значення константи стійкості, а також констант швидкості оборотної *fac* → *mer* та *mer* → *fac* ізомеризації фрагмента CoEtm<sub>3</sub> цієї сполуки. *Трис*-аміноетилат хрому в присутності Ni<sup>2+</sup> піддається аквазації, визначена константа швидкості цього процесу. Виділені кристалічні поліядерні сполуки Ni<sup>2+</sup> з продуктами аквазації *трис*-аміноетилату хрому. Обговорюється вплив йонів Ni<sup>2+</sup> на швидкості ізомеризації та аквазації фрагментів MEtm<sub>3</sub> поліядерних комплексів. Запропоновано методику гравіметричного визначення нітрат-йонів, яку застосовано для синтезованих сполук.

SUMMARY. Reaction of Ni<sup>2+</sup> ions with *fac*-[MEtm<sub>3</sub>] (M — Co, Cr; Etm — NH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sup>-</sup>), has been studied. The Ni<sup>2+</sup>·2(*fac*-MEtm<sub>3</sub>) 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 CoEtm<sub>3</sub> fragment of this compound was determined by spectrophotometry method. Chromium *tris*-aminoethylate undergoes aquation in presence of Ni<sup>2+</sup>. Crystal polynuclear nickel-chromium aminoethylate complexes were isolated. The effect of Ni<sup>2+</sup> on the rates of isomerization and aquation of the MEtm<sub>3</sub> 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 Со (II) со следующими азотсодержащими органическими основаниями: бензтриазол (БТА,  $pK_a$  1.61), бензимидазол (БИА,  $pK_a$  5.5), морфолин (Мг,  $pK_a$  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 Мг, 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 — Мг, БА, *t*-БА и ПП,  $n=4$  — для соединения с БИА.

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