

ПОЛИЯДЕРНЫЕ Ni(II)-Cr(III) и Ni(II)-Co(III) КОМПЛЕКСЫ С АМИНОЭТИЛАТОМ

Шульженко Е.А.

Национальный технический университет Украины “КПИ”
reiter@xtf.ntu-kpi.kiev.ua

Полиядерные гетерометалльные комплексные соединения с мостиковыми атомами кислорода депротонированных этаноламинов представляют интерес как катализаторы, биологически активные вещества, компоненты магнитных материалов. Известно, что продукты пиролиза никель – кобальтовых комплексов с аминспиртами являются катализаторами электрохимического восстановления кислорода, а также интеркаляции лития из апротонных растворителей в графитовые электродные материалы.

Нами изучено взаимодействие никеля(II) с нелабильными *трис*-аминоэтилатами *fac*-[M₂Etm₃] (M – Cr, Co, Etm - NH₂C₂H₄O⁻), которые можно рассматривать как своеобразные лиганды по отношению к иону Ni²⁺ за счет трех донорных атомов кислорода, находящихся на одной грани *трис*-аминоэтилатов.

При действии Ni²⁺ на *fac*-[CoEtm₃] происходит смещение d-d полос в высокочастотную область и некоторое уменьшение их интенсивности. Данные изомолярной серии позволяют сделать вывод об образовании соединения состава Ni(CoEtm₃)₂²⁺. Соединения с таким же соотношением никель – кобальт Ni(CoEtm₃)₂X₂ · nH₂O могут быть синтезированы при взаимодействии солей никеля с *fac*-([CoEtm₃]).

При разбавлении раствора Ni(CoEtm₃)₂²⁺ и соответствующем увеличении толщины кюветы так, чтобы произведение концентрации на толщину кюветы оставалось постоянным, наблюдается изменение оптической плотности раствора вследствие диссоциации комплекса.

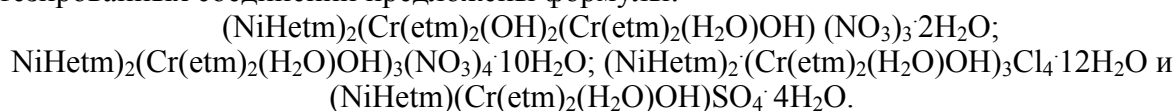
Зависимость оптической плотности от концентрации в этом случае передается уравнением: $D_{600} = lc (\varepsilon_{A_2B} (1 - \alpha) + 2\alpha\varepsilon_A) = lc (\varepsilon_{A_2B} + (2\varepsilon_A - \varepsilon_{A_2B})(4\beta_2)^{-1/3} c^{-2/3})$.

Действительно, зависимость D₆₀₀ от c^{-2/3} является линейной (рис. 4), коэффициент линейной корреляции составляет 0,99. Исходя из параметров этой зависимости рассчитано значение ε_{A_2B} и β_2 ($\varepsilon_A = 104$ по данным спектра *fac*-[CoEtm₃], $\varepsilon_{A_2B} = 67,2$, $lg \beta_2 = 9,48 \pm 0,03$).

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⁺.

При взаимодействии Ni²⁺ с *fac*-[CrEtm₃] комплекса хрома также наблюдается небольшое смещение d-d полос в высокочастотную область и некоторое уменьшение их интенсивности. Однако отличие поглощения *fac*-[CrEtm₃] и образующихся при действии него ионов Ni²⁺ полиядерных соединений недостаточно, чтобы надежно исследовать состав и устойчивость этих соединений.

Синтез никель - хромовых аминоэтиллатных комплексов проведен в метанольных растворах. В этих соединениях соотношение Ni²⁺ : Cr³⁺ составляет 2 : 3 и 1:1. В спектрах поглощения синтезированных комплексов наблюдается длиноволновое смещение d-d полос по сравнению с исходным *fac*-[CrEtm₃]. Это позволяет заключить, что в этих соединениях аминоэтилат частично выходит из внутренней координационной сферы хрома(III), замещается на лиганды более слабого поля (H₂O и OH). Образующий при этом аминоэтанол связывается с никелем(II). В связи с этим и по результатам элементного анализа для синтезированных соединений предложены формулы:



Обсуждается превращения, происходящие в растворах изучаемых соединений.