

0-779001

На правах рукописи



**МИХАЙЛЕНКО ЮЛИЯ АЛЕКСАНДРОВНА**

**КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КОБАЛЬТА(II, III) И  
МЕДИ(II) С МОНОЭТАНОЛАМИНОМ**

**02.00.04 - физическая химия**

**А в т о р е ф е р а т**  
**диссертации на соискание ученой степени**  
**кандидата химических наук**

**Кемерово-2009**

Работа выполнена на кафедре химии и технологии неорганических веществ Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Кузбасский государственный технический университет».

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
**Черкасова Татьяна Григорьевна**

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
**Альтшулер Генрих Наумович**

кандидат химических наук, доцент  
**Пугачев Валерий Михайлович**

Ведущая организация: ГОУ ВПО  
«Томский государственный университет»

Защита диссертации состоится 22 октября 2009 г. в 10 часов на заседании совета по защите диссертаций Д 212.088.03 при ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет» (650043, г. Кемерово, ул. Красная, 6).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет».

Автореферат разослан «10» сентября 2009 г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000641729

Ученый секретарь совета Д 212.088.03,  
доктор физико-математических наук

А. Г. Кречетов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Координационные соединения с O-N-содержащими лигандами, к которым относят моноэтаноламин (МЭА), представляют теоретический и практический интерес. Внимание, уделяемое таким соединениям, связано прежде всего с их способностью менять дентатность в зависимости от условий проведения реакций, а также образовывать как моноядерные, так и полиядерные комплексы. Соединения на основе МЭА применяют в гальванотехнике для улучшения адгезии к поверхности и придания покрытиям блеска и устойчивости к коррозии, как наполнители для изготовления композиционных материалов, в качестве исходных веществ для получения высокодисперсных биметаллических соединений.

В настоящее время накопилось достаточно много теоретических и экспериментальных данных о физико-химических свойствах, составе и структурных особенностях комплексов переходных металлов. Это обусловлено тем, что многие их координационные соединения обладают высокой физиологической активностью, служат основой для создания перспективных материалов. В частности, для комплексов на основе МЭА характерна высокая противоопухолевая активность, а также бактерицидное, фунгицидное и антифитовирусное действие. Соединения кобальта и меди обладают ярко выраженным термохромным эффектом (изменением цвета образца при нагревании), обусловленный структурными изменениями внутри комплекса при изменении температуры. Некоторые из соединений кобальта и меди используют для окрашивания полимерных материалов, не теряющих яркости под воздействием света. Поэтому тема работы, связанной с изучением комплексов кобальта(II, III) и меди(II) с МЭА является актуальной.

**Цель работы** состояла в разработке методик синтеза моно- и полиядерных комплексов кобальта(II, III) и меди(II) с МЭА из водных растворов и изучении их состава, строения и физико-химических свойств.

### Задачи исследования:

- Разработка условий синтеза и получение моно- и полиядерных комплексов кобальта(II, III) и меди(II) с МЭА из водных растворов.
- Установление состава и строения координационных соединений:  
 $[\text{Co}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3][\text{CoCl}_4]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (I, II, III);  
 $[\text{Co}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3][\text{Co}(\text{NCS})_4]\text{NCS}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (IV);  
 $[\text{Co}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (V) и  $[\text{Cu}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2][\text{CuCl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (VI).
- Изучение физико-химических свойств полученных веществ.

### Научная новизна работы:

- Из водных растворов осуществлен синтез шести новых соединений, для трех из которых выращены монокристаллы, пригодные для расшифровки их кристаллической структуры.
- Физико-химическими методами (ИК и ЯМР спектроскопическим, рентгеноструктурным, термическим, магнетохимическим, рентгенофазовым, кондуктометрическим) изучены свойства, определены состав, способы координации и предполагаемое строение синтезированных соединений.
- Установлено, что соединение  $[\text{Co}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3][\text{CoCl}_4]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (I, II, III) существует в виде трех модификаций с незначительными различиями в структуре.
- Обнаружено необратимое изменение окраски  $[\text{Co}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3][\text{CoCl}_4]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (I, II, III) и  $[\text{Co}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (V).

**Практическая значимость работы** заключается в разработке методик синтеза из водных растворов новых моно- и полиядерных комплексов на основе хлорида кобальта(II) и меди(II) с МЭА. Предложенные методики могут быть применены в области синтеза моноэтаноламиновых комплексов. Результаты кристаллографических исследований способствуют расширению представлений о структурах моно- и полиядерных комплексов кобальта(II, III) с МЭА.

### Положения, выносимые на защиту:

- Методики синтеза новых моно- и полиядерных комплексов кобальта(II, III) и меди(II) с МЭА из водных растворов.
- Результаты исследований координационных соединений методами химического, электронного, ИК и ЯМР спектроскопического, рентгенофазового, рентгеноструктурного, кондуктометрического, магнетохимического и дифференциального термического анализов.
- Кристаллографические характеристики комплексов:  $[\text{Co}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3][\text{CoCl}_4]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (I, II, III) и  $[\text{Co}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (V).
- Наличие необратимого изменения окраски  $[\text{Co}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3][\text{CoCl}_4]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (I, II, III) и  $[\text{Co}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (V).

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались на XI Международной научно-технической конференции «Научные химические технологии» (Самара, 2006); Международной научной

конференции «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий» (Томск, 2006); Международной научной конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы современной химии в исследованиях молодых ученых» (Астрахань, 2006); XLIV Международной конференции «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2006); VIII, IX, X, XI Международных конференциях «Химия-XXI век: Новые технологии, новые продукты» (Кемерово, 2005, 2006, 2008, 2009); VII и VIII Всероссийских научно-практических конференциях студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2006, 2007); X Международной конференции «Физико-химические процессы в неорганических материалах» (Кемерово, 2007); Общероссийской научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, 2007); Общероссийской научной конференции «Полифункциональные наноматериалы и технологии» (Томск, 2008).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 19 работ, в том числе 7 статей, 12 материалов и тезисов докладов. В журналах, рекомендованных ВАК РФ, опубликовано 5 статей.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка цитируемой литературы (103 наименований). Работа изложена на 124 страницах, содержит 52 рисунка и 20 таблиц.

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость работы.

**В первой главе** рассмотрены имеющиеся данные по моно- и полиядерным моноэтаноламиновым комплексам кобальта(II, III) и меди(II). Отмечено, что все известные соединения получены из неводных растворов.

**Во второй главе** описаны методики синтеза координационных соединений кобальта(II, III) и меди(II) с МЭА из водных растворов, а также приведены результаты химического анализа синтезированных соединений.

**В третьей главе** дана характеристика физических методов исследования, применявшихся с целью установления строения, физических свойств и структурных характеристик соединений.

**В четвертой главе** представлены результаты исследований комплексных соединений методами магнетохимии, кондуктометрии,

термогравиметрии, электронной, ИК и ЯМР спектроскопии, рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов.

### Синтез и исследование комплексного соединения состава [Co(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]·3H<sub>2</sub>O

Синтез комплексного соединения [Co(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]·3H<sub>2</sub>O (V) осуществляли при взаимодействии CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и KOH (мольное соотношение 1:3) с добавлением МЭА при мольных соотношениях CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O:МЭА = 1:16 в водном растворе.

В ИК спектре [Co(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]·3H<sub>2</sub>O наблюдали полосу поглощения при 3318 см<sup>-1</sup>, которая отнесена к валентным колебаниям OH-групп МЭА. Область поглощения ν(CO) при 1036 см<sup>-1</sup> свидетельствует о координации лиганда через атом кислорода, так как наблюдается смещение данной полосы в длинноволновую область на 10 см<sup>-1</sup>, по отношению к спектру МЭА. Полосы, наблюдаемые в области 3280-3170 см<sup>-1</sup>, отнесены к антисимметричным и симметричным валентным колебаниям связей ν(NH). Сложность спектров в этой области не позволила установить участие NH-группы в координации с центральным ионом. В ИК спектре [Co(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]·3H<sub>2</sub>O в области деформационного колебания δ(NH) наблюдается расщепление полосы поглощения при 1610 и 1580 см<sup>-1</sup>. Кроме того в области веерных колебаний NH-группы также наблюдается расщепление полос при 907 и 892 см<sup>-1</sup>. Такое расщепление полос наблюдается в ИК спектрах *fac*-изомеров и отсутствует в таких же спектрах их *mer*-изомеров. В отличие от спектра лиганда, в спектре [Co(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]·3H<sub>2</sub>O появляются полосы в области 470-500 см<sup>-1</sup>, которые относятся к полосам валентных колебаний связей Co-N и Co-O.

В электронных спектрах поглощения (ЭСП) раствора [Co(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]·3H<sub>2</sub>O наблюдаются две полосы поглощения, которые, мы отнесли к *d-d* переходу при 27770 и 20500 см<sup>-1</sup>. Для низкоспиновых комплексов кобальта(III) переходами, разрешенными по спине, являются <sup>1</sup>A<sub>1g</sub> → <sup>1</sup>T<sub>1g</sub> и <sup>1</sup>A<sub>1g</sub> → <sup>2</sup>T<sub>2g</sub>. Следовательно, получен октаэдрический низкоспиновый комплекс кобальта(III). Полученные сведения о ЭСП раствора [Co(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]·3H<sub>2</sub>O находятся в соответствии с данными по магнитной восприимчивости комплекса. Известно, что низкоспиновые комплексы кобальта(III) диамагнитны (табл. 1). На основании данных ЭСП и ИК спектроскопии выяснено, что МЭА с кобальтом(III) образует октаэдрический трис-хелатный комплекс *fac*-конфигурации.

Электропроводность свежеприготовленного водного раствора комплекса [Co(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]·3H<sub>2</sub>O практически равна электропроводности растворителя, т. е. комплекс является неэлектролитом (табл. 1).

Таблица 1

Свойства комплексов кобальта(II, III) и меди(II) с МЭА

Соединение	$\lambda, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$	$\mu_{\text{эфф}}, \text{м. Б}$	Окраска
I	657	0	красная
II	660	3.32	сине-фиолетовая
III	648	3.49	фиолетовая
IV	650	3.67	синяя
V	19	0	лиловая
VI	590	1.35	желтая

Аминоэтилат кобальта(III)  $[\text{Co}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (V) получен в виде красно-фиолетовых кристаллов. Кристаллы соединения V относятся к тригональной сингонии. Параметры решетки:  $a = 14.5236(3)$ ,  $c = 4.9346(2) \text{ \AA}$ ,  $V = 901.43(5) \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{выч}} = 1.620 \text{ г/см}^3$ ,  $Z = 3$ , пр. гр.  $R\bar{3}$ . Кристаллографические характеристики комплекса V представлены в табл. 2.

А. П. Гуля с соавторами [1] расшифрована кристаллическая структура красно-фиолетовой модификации  $[\text{Co}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , в которой обнаружена позиционная разупорядоченность  $\text{NH}_2$ -групп и атомов кислорода. При этом один из вариантов интерпретации разупорядоченной структуры предполагает тригонально-призматическое строение координационного узла  $\text{CoN}_3\text{O}_3$ , нехарактерное для комплексов кобальта(III) с бидентатно-циклическими лигандами. В пространственной группе  $R\bar{3}$  атом кобальта лежит на оси третьего порядка, связывающей три лиганда депротонированного МЭА. Таким образом, имеется по одному независимому атому азота и кислорода лигандов. В модели, предложенной ранее, атом кислорода МЭА разупорядочен по двум позициям с равным вкладом, в то время как атом азота упорядочен. Авторы интерпретируют полученную картину как «наложение» двух равновероятных полиэдрических изомеров  $[\text{Co}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  с октаэдрическим и тригонально-призматическим окружением  $\text{Co(III)}$  соответственно» [1]. Проведенное уточнение координат всех неводородных атомов в анизотропном приближении приводит к величине  $R_1=0.0465$ . При этом максимальный пик (Q1) на карте разностной электронной плотности имеет величину  $1.38 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ . Анализ его расположения свидетельствует о том, что это второе положение атома азота или кислорода, не замеченное ранее. «Расщепление» атома N по двум позициям, одна из которых такая же, как и в ранних работах, а вторая отвечает пику Q1, приводит к снижению

фактора расходимости. Для нахождения позиций кислорода и азота, затрудненной близостью атомных факторов рассеяния, проанализированы уточненные длины связей Co с донорными атомами МЭА в полученной модели.

Таблица 2  
Кристаллографические характеристики комплексов I, III и V

Параметры	Значение		
	I	III	V
Эмпирическая формула	$C_{12}H_{41}Cl_5Co_3N_6O_7$	$C_{12}H_{41}Cl_5Co_3N_6O_7$	$C_6H_{24}CoN_3O_6$
Молярная масса, г/моль	735.55	735.55	293,21
Сингония	Моноклиная	Моноклиная	Тригональная
Пр. гр.	$P2_1/n$	$P2_1/n$	R3
Z	4	4	3
a, Å	8.7451(2)	8.7400(2)	14.5236(3)
b, Å	14.5009(4)	14.5219(5)	
c, Å	22.1663(5)	22.1419(6)	4.9346(2)
$\beta$ , град.	91.3000(10)	91.3500(1)	
V, Å <sup>3</sup>	2810.23(12)	2809.50(14)	901.43(5)
$\rho_{\text{выч}}$ , г/см <sup>3</sup>	1.739	1.742	1.620

По данным Кембриджской базы структурных данных в 8 кристаллических структурах, содержащих 32 циклических фрагмента Co(Eta), связи Co–N в среднем длиннее Co–O, хотя распределения и перекрываются. На основании этого атом N помещен во «второе положение атома O», и, соответственно, атом O в позицию Q1, отвечающую «второму положению атома N». Это привело к дальнейшему снижению R-фактора. Последующее уточнение кратностей занятости позиций разупорядоченных атомов с фиксацией изотропных параметров атомных смещений привело к величинам 0.65 и 0.35. Окончательное уточнение в анизотропном для основной компоненты приближении с фиксацией факторов занятости позволяет снизить величину  $R_1$  до 0.0330, то есть более чем на 1 % по сравнению с исходной. В полученной модели длины связей Co–N превышают таковые для Co–O в согласии с литературными данными.

Таким образом, полученные структурные данные не подтверждают существование тригонально-призматического изомера V. В кристалле с

разным вкладом (65 % и 35 %) «налагаются друг на друга» два октаэдрических *fac*-комплекса (рис. 1).

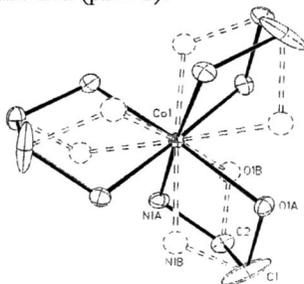


Рис. 1. Строение комплекса  $[\text{Co}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (V). Положение минорной компоненты показано пунктиром

Они ориентированы противоположным образом относительно оси третьего порядка, полярной пр. гр.  $R\bar{3}$ . Октаэдрическое окружение атома кобальта(III) образовано атомами O и N трех остатков этаноламина. Максимальное отклонение валентных углов при атоме кобальта от идеальных для октаэдра значений  $90^\circ$  составляет  $3^\circ$ . Образующиеся пятичленные хелатные циклы  $\text{CoNC}_2\text{O}$  имеют *gosh*-конформацию.

Упаковка в кристалле  $[\text{Co}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (V) показана на рис. 2. Локализовать атомы водорода не удалось, поэтому о водородных связях можно судить лишь по расстояниям  $\text{N}\dots\text{O}$  и  $\text{O}\dots\text{O}$ .

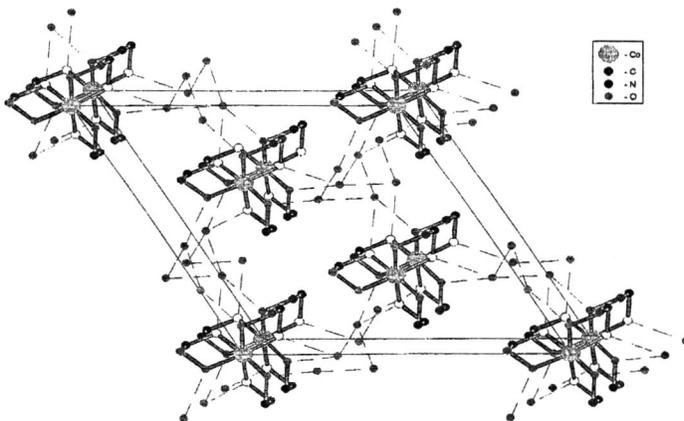


Рис. 2. Упаковка молекул в структуре  $[\text{Co}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (V). Показано только одно положение разупорядоченного лиганда МЭА, с вкладом 65 %. Укороченные контакты  $\text{O}\dots\text{O}$  и  $\text{N}\dots\text{O}$ , отвечающие водородным связям, изображены пунктиром

Молекулы сольватной воды образуют спирали с расстоянием O...O равными 2.744 Å. Кроме того, OH- и NH<sub>2</sub>-группы комплексных молекул также образуют водородные связи с сольватными молекулами воды. Соответствующие расстояния составляют: O...O 2.667, N...O 3.161 Å (ориентация с вкладом 65 %), 3.120 и 2.700 Å (ориентация с вкладом 35 %). Таким образом, в одной ориентации комплекса молекула воды образует сильную водородную связь с OH-группой и слабую – с NH<sub>2</sub>-группой, в другой ориентации – наоборот, при этом молекула воды может также менять ориентацию.

При нагревании соединения V до 120 °C на воздухе происходит потеря кристаллизационной воды и цвет комплекса изменяется на коричневым. При нагревании в атмосфере гелия разложение комплекса V сопровождается несколькими основными стадиями потери массы. Первоначально происходит удаление кристаллизационной воды. Дальнейшее разложение протекает в 3 стадии: первая в интервале 160-210 °C, вторая – 220-260 °C, третья – 460-510 °C. Потеря массы на первой стадии составляет 28 %, на второй – 17 %, на третьей – 25 %. Разложение соединения практически завершается до 600 °C.

**Синтез и исследование комплексных соединений состава**  
**[Me<sub>2</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(HOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>][MeCl<sub>4</sub>]Cl·H<sub>2</sub>O и**  
**[Me<sub>2</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(HOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>][Me(NCS)<sub>4</sub>]NCS·H<sub>2</sub>O**

Соединения [Co<sub>2</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(HOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>][CoCl<sub>4</sub>]Cl·H<sub>2</sub>O (I) – комплекс красного цвета и [Cu(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>)(HOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][CuCl<sub>4</sub>]·H<sub>2</sub>O (VI) – желтый, образуются при взаимодействии CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O с МЭА при мольном соотношении 1:10 в водном растворе при нагревании (pH ≈ 6); вещество [Co<sub>2</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(HOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>][CoCl<sub>4</sub>]Cl·H<sub>2</sub>O (II) – сине-фиолетового цвета – при взаимодействии CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O с МЭА при мольном соотношении 1:10 в водном растворе (pH ≈ 6); соединение [Co<sub>2</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(HOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>][CoCl<sub>4</sub>]Cl·H<sub>2</sub>O (III) – фиолетового цвета, образуется из соединений I и II при хранении их на воздухе в течение шести месяцев. Комплекс [Co<sub>2</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(HOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>][Co(NCS)<sub>4</sub>]NCS·H<sub>2</sub>O (IV) получен при взаимодействии соединения I с водным раствором NH<sub>4</sub>NCS.

В ИК спектрах полученных комплексных соединений I, II, III, IV и VI полосы поглощения, соответствующие антисимметричным и симметричным валентным колебаниям связей ν(NH) в свободном лиганде, смещаются при его координации в длинноволновую область на 50-100 см<sup>-1</sup>. Полосы, отвечающие плоским деформационным колебаниям NH-группы, также смещаются на 10-30 см<sup>-1</sup> по сравнению с "чистым" МЭА. Полосы, наблюдаемые в области 3350-3620 см<sup>-1</sup>, отнесены к валентным колебаниям OH-групп молекул воды и МЭА. Сложность

спектров в этой области для соединений I, II, III, IV и VI не позволила установить участие спиртового гидроксида в координации с центральным ионом. Смещение  $\nu(\text{CO})$  в длинноволновую область на  $5\text{-}50\text{ см}^{-1}$  по отношению к спектру МЭА свидетельствует о координации органического лиганда с комплексообразователями через атом кислорода. Одинаковый характер поглощения наблюдаемый в интервале  $1000\text{-}1200\text{ см}^{-1}$ , где проявляются валентные колебания связей C–O, C–C, C–N, может свидетельствовать об одинаковой координации МЭА в исследуемых комплексах I, II, III, IV и VI. Об отсутствии мостиковых NCS-групп в соединении IV говорят положения полос валентных колебаний связи  $\nu(\text{CN})$  при  $2072$  и  $2049\text{ см}^{-1}$ . Полоса  $\nu(\text{CN})$  расщеплена на две компоненты, что показывает присутствие неодинаковых NCS-групп в комплексе IV. Появление частоты  $\nu(\text{CS})$  при  $894\text{ см}^{-1}$  позволяет предположить образование тетраэдрического изотиоцианатного комплекса. В отличие от спектра лиганда, в спектрах полученных соединений появляются полосы в области  $450\text{-}590\text{ см}^{-1}$ , которые относятся к полосам валентных колебаний связей M–N и M–O.

Полученные соединения по значениям молярной электропроводности в воде являются электролитами (табл. 1). Высокие значения молярной электропроводности соединений I, II, III, IV и VI можно объяснить замещением лигандов в комплексных ионах  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$  и  $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$  молекулами растворителя:



где L = Cl<sup>-</sup>, NCS<sup>-</sup>.

Спектры поглощения водных растворов соединений I, II, III и IV имеют асимметричную полосу поглощения кобальта(III) в области  $22000\text{-}22470\text{ см}^{-1}$ , которая маскирует полосу поглощения обусловленную d-d переходами в  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .

Данные рентгенофазового анализа не показали наличия примесей исходных веществ, тем самым подтвердив индивидуальность полученных соединений. Комплексы I, II, VI являются изоструктурными в то время как комплексы, III, IV, V, видимо, имеют другую структуру.

В соединениях I, II, III, IV, VI содержатся три парамагнитных атома, что затрудняет расшифровку данных по магнитной восприимчивости (табл. 1). Соединение  $[\text{Co}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3][\text{CoCl}_4]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (I, II и III) получено в виде трех изомеров. Установлено, что магнитные свойства полученных изомеров отличаются. Определение магнитной восприимчивости, проведенное ранее [2], показало, что соединения, содержащие ион  $[\text{Co}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3]^{3+}$ , диамагнитны. Это свидетельствует о том, что при их образовании не происходит существенных изменений в электронной структуре центрального иона, по сравнению с внутрикислотным соединением  $[\text{Co}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (V). При

тетраэдрической координации кобальта(II), если отсутствует спаривание электронов между атомом кобальта и лигандом, наблюдаемый магнитный момент близок к "только спиновому" значению (3.89 м. Б.) для трех электронов. Полученный магнитный момент для соединений II, III и IV, несколько ниже "только спинового" значения, вполне возможно на кобальт(II) влияет наличие диамагнитного иона  $[\text{Co}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3]^{3+}$ . Соединения I – диамагнитно.

Кристаллы соединения красного цвета  $[\text{Co}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3][\text{CoCl}_4]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (I) относятся к моноклинной сингонии. Параметры решетки:  $a = 8.7451(2)$ ,  $b = 14.5009(4)$ ,  $c = 22.1663(5)$  Å,  $\beta = 91.3000(10)^\circ$ ,  $\rho_{\text{выч}} = 1.739$  г/см<sup>3</sup>,  $Z = 4$ , пр. гр. P2<sub>1</sub>/n.

Кристаллы соединения (III) (фиолетового цвета) относятся к моноклинной сингонии. Параметры решетки:  $a = 8.7400(2)$ ,  $b = 14.5219(5)$ ,  $c = 22.1419(6)$  Å,  $\beta = 91.3500(1)^\circ$ ,  $\rho_{\text{выч}} = 1.742$  г/см<sup>3</sup>,  $Z = 4$ , пр. гр. P2<sub>1</sub>/n.

Кристаллографические характеристики комплексов I и III представлены в табл. 2. По данным рентгеноструктурного анализа комплексы I и III имеют молекулярную структуру ионного типа. Кристаллографически независимая часть структуры I и III (рис. 3) содержит два комплексных катиона, *fac*- $[\text{Co}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)]^+$  (форма А) и *fac*- $[\text{Co}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2]^{2+}$  (форма Б) (рис. 4), анионы  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ , Cl<sup>-</sup> и молекулу кристаллизационной воды.

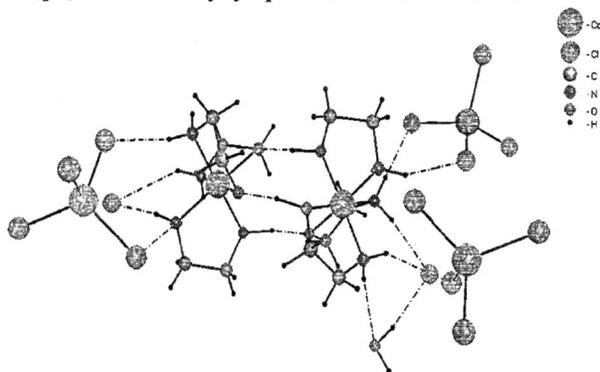


Рис. 3. Строение комплекса  $[\text{Co}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3][\text{CoCl}_4]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (I, III)

В комплексах I и III искаженное октаэдрическое окружение атома кобальта(III) образовано тремя атомами O и тремя атомами N органических лигандов. Образующиеся пятичленные хелатные циклы  $\text{CoNC}_2\text{O}$  имеют *gash*-конформацию. Анализ длин связей в соединениях I и III однозначно указывает на степень окисления кобальта в комплексах I и III, равную +3.

Упаковка структурных единиц в кристалле I приведена на рис. 5. Характер структуры слоистый. Слои комплексных катионов кобальта, в которых располагаются также анионы  $\text{Cl}^-$ , и слои комплексных анионов кобальта чередуются друг с другом.

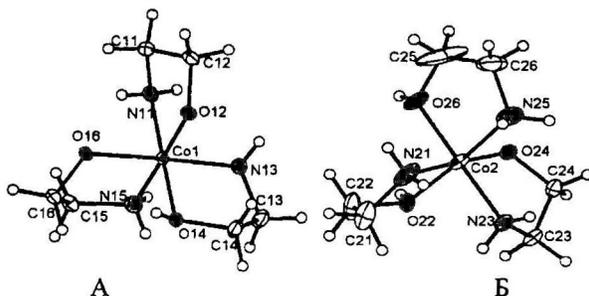


Рис. 4. Катионы в структуре соединения I:  
 А)  $[\text{Co}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)]^+$ ;  
 Б)  $[\text{Co}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2]^{2+}$

Комплексные катионы и свободные анионы  $\text{Cl}^-$  связаны между собой водородными связями типа  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ . Упаковка структурных единиц в кристалле I определяется системой водородных связей типа  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ ,  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ , а так же  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ ,  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ . Расстояния  $\text{Co}-\text{Cl}$  в анионе  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  (ср. 2.28 Å) не равноценны и различаются на 0.02-0.1 Å, что вызвано участием ионов  $\text{Cl}^-$  в водородных связях с органическим лигандом.

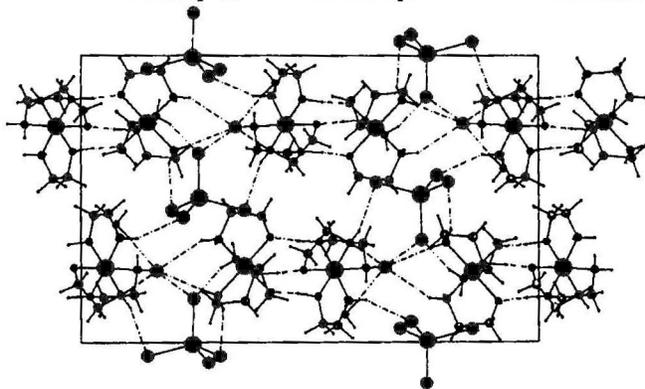


Рис. 5. Кристаллическая упаковка соединения  $[\text{Co}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3][\text{CoCl}_4]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (I). Пунктирными линиями обозначены межмолекулярные водородные связи

Разложение комплексных соединений  
 состава  $[\text{Me}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3][\text{MeCl}_4]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  и

$[\text{Me}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3][\text{Me}(\text{NCS})_4]\text{NCS}\cdot\text{H}_2\text{O}$  на воздухе и в инертной атмосфере имеет схожий характер. Соединения I, II, III, IV и VI необратимо теряют кристаллизационную воду в температурном интервале 80-93 °С (в гелии), 80-110 °С (на воздухе). Дальнейшее разложение соединений протекает в три стадии, характеризующиеся эндозффектами. Соединение  $[\text{Co}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3][\text{CoCl}_4]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (I) на воздухе необратимо изменяет окраску на зеленую при 100 °С, при 200 °С соединение становится синим. При нагревании соединения II до 140 °С и соединения III до 180 °С происходит потеря кристаллизационной воды и цвет комплекса изменяется на синий. Разложение веществ практически завершается до 600 °С. Методом РФА и элементного анализа установлено, что продукты разложения на воздухе комплексов при 600 °С представляют собой  $\text{Co}_3\text{O}_4$  для I, II, III, IV и  $\text{CuO}$  для VI.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны условия синтеза и получены из водных растворов соединения состава:  $[\text{Co}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3][\text{CoCl}_4]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (I, II, III);  $[\text{Co}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3][\text{Co}(\text{NCS})_4]\text{NCS}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (IV);  $[\text{Co}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (V);  $[\text{Cu}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)]_2[\text{CuCl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (VI).
2. На основании данных электронной и ИК спектроскопии выяснено, что МЭА с  $\text{Co(III)}$  образует октаэдрический трис-хелатный комплекс *fac*-конфигурации, где связь МЭА с комплексообразователем осуществляется через атомы азота аминогруппы и кислорода спиртовой группы.
3. Определены кристаллические структуры координационных соединений  $[\text{Co}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3][\text{CoCl}_4]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (I, III) и  $[\text{Co}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (V). Комплекс  $[\text{Co}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3][\text{CoCl}_4]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (I и III) кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр. гр.  $P2_1/n$ .
4. Установлено, методом рентгеноструктурного анализа, что кристаллическую структуру  $[\text{Co}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (V) можно представить как результат наложения двух октаэдрических *fac*-комплексов.
5. Найдено, что полиядерный комплекс  $[\text{Co}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3][\text{CoCl}_4]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (I, II, III) может существовать в виде трех модификаций с незначительными различиями в структуре. Показано, что несмотря на малые различия в структуре комплексов, их магнитные свойства отличаются существенным способом.
6. Методом термогравиметрии изучена термическая устойчивость соединений на воздухе и в атмосфере гелия. Установлено, устойчивость соединений при нагревании в инертной атмосфере и на воздухе до 80 °С.

7. Обнаружено необратимое изменение окраски соединения I при 100 и 200 °С, II – при 140 °С, III – при 180 °С. Комплекс  $[\text{Co}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (V) изменяет цвет при 120 °С.

#### Цитируемая литература

1. Гуля, А. П. Полиэдрическая изомерия fac-[трис-(β-аминоэтилата)кобальта(III)]тригидрата / А. П. Гуля, Ю. В. Кокунов, С. Г. Шова, М. Д. Мазус, В. Ф. Рудик, Е. Н. Кирияк, Ю. А. Буслаев // Доклады АН СССР. – 1989. – Т. 305, № 3. – С. 627-631.
2. Bertrand, J. A. Polynuclear Complexes with Hydrogen-Bonded Bridges.
3. <sup>1,2</sup> Oxygen-Oxygen Hydrogen Bonding between Tris Chelates of 2-Aminoethanol / P. Gary Eller, Etsuko Fujita, D. G. VanDerveer // Inorg. Chem. – 1978. – Vol. 18, No. 9. – P. 2419-2423.

#### Основные материалы диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Михайленко, Ю. А. Синтез и изучение моноэтаноламиновых комплексов некоторых 3d-металлов / Ю. А. Михайленко, Т. Г. Черкасова // Химия XXI век: новые технологии, новые продукты: Сб. матер. Междунар. науч.-практ. конф. – Кемерово. – 2005. – С. 164-165.
2. Черкасова Т. Г. Синтез комплексных соединений 3d-металлов и лантаноидов с органическими и неорганическими лигандами / Т. Г. Черкасова, Э. С. Татарина, Е. А. Герасимова, Е. В. Черкасова, Т. В. Уткина, Ю. А. Михайленко, Е. Г. Гумбрис // Вестник ЗСО РАЕН. – 2006. – Вып. 8. – С. 111-113.
3. Михайленко, Ю. А. Смешанновалентный комплекс хлорида кобальта с моноэтаноламином / Ю. А. Михайленко, Т. Г. Черкасова // Вестник Кузбасс. гос. технич. ун-та. – 2006. – № 2. – С. 92-93.
4. Черкасова, Е. В. Новые полиядерные разнолигандные комплексы металлов / Е. В. Черкасова, Ю. А. Михайленко, Е. Г. Гумбрис, Т. Г. Черкасова // Научное развитие хим. технологии: XI Междунар. науч.-техн. конф. – Самара. – 2006. – С. 227-228.
5. Черкасова, Е. В. Получение и исследование новых полиядерных разнолигандных комплексов / Е. В. Черкасова, Ю. А. Михайленко, Е. Г. Гумбрис // Студент и научно-технический прогресс: Матер. XLIV Междунар. науч. студ. конф. – Новосибирск. – 2006. – С. 117.
6. Черкасова, Е. В. ИК-спектроскопическое исследование смешаннолигандных полиядерных комплексов / Е. В. Черкасова, Ю. А. Михайленко, Е. Г. Гумбрис, И. В. Исакова // Фундамент. и прикладные проблемы соврем. химии в исследованиях молодых ученых: Матер. Междунар. науч. конф. – Астрахань. – 2006. – С. 109-110.
7. Черкасова, Е. В. Смешаннолигандные полиядерные комплексы металлов с ионной кристаллической структурой /

- Е. В. Черкасова, Ю. А. Михайленко, Е. Г. Гумбрис, Т. Г. Черкасова // Химия, хим. технология и биотехнол. на рубеже тысячелетий: Матер. Междунар. науч. конф.– Томск. – 2006. – Т. 1. – С. 157-158.
8. Михайленко, Ю. А. Физико-химическое исследование моноэтаноламиновых комплексов кобальта и никеля // Химия и хим. технология в XXI веке: Тез. докл. VII Всеросс. науч.-практ. конф. студ. и аспирантов. – Томск. – 2006. – С. 31.
9. Михайленко Ю. А. Полиядерные комплексы кобальта с тетрахлоорокобальтат(II)-анионом // Химия и хим. технология в XXI веке: Тез. докл. VIII Всеросс. науч.-практ. конф. студ. и аспирантов. – Томск. – 2007. – С. 58.
10. Михайленко. Ю. А. Исследование условий взаимодействия хлорида кобальта(II) с моноэтаноламином / Ю. А. Михайленко, Т. Г. Черкасова // Физико-хим. процессы в неорган. материалах: Междунар. конф. – Кемерово. – 2007. – С. 133-134.
11. Михайленко. Ю. А. Комплексные соединения хлоридов 3d-металлов с моноэтаноламином / Ю. А. Михайленко, Т. Г. Черкасова // Полифункц. хим. матер. и технологии: Матер. общеросс. с междунар. участием науч. конф. – Томск. – 2008. – Т. 1. – С. 35.
12. Михайленко Ю. А. Хромотропные свойства некоторых переходных металлов / Ю. А. Михайленко, Т. В. Уткина, О. В. Каткова // Полифункциональные наноматериалы и нанотехнологии. – Томск. – 2008. – С. 35-37.
13. Михайленко, Ю. А. ИК-спектроскопическое исследование полиядерного комплекса меди(II) // Химия-XXI век: новые технологии, новые продукты: Труды IX Междунар. науч.-практ. конф. – Кемерово. – 2008. – С. 189-191.
14. Михайленко, Ю. А. Термическое разложение комплексов кобальта с моноэтаноламином / Ю. А. Михайленко, Б. Г. Трясунов // Ползуновский вестник. – 2008. – № 3. – С. 55-57.
15. Михайленко, Ю. А. Координационные соединения хлорида кобальта(II) с  $\epsilon$ -капролактамом и моноэтаноламином // Ю. А. Михайленко, К. С. Зубов, Т. Г. Черкасова // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2008. – Т. 51, № 11. – С. 7-9.
16. Михайленко, Ю. А. Комплексные соединения кобальта с изотиоцианат-ионом и бидентатными органическими лигандами / Ю. А. Михайленко, О. В. Каткова // Ползуновский вестник. – 2008. – № 3. – С. 19-21.
17. Михайленко, Ю. А. Синтез и структура кристаллов  $[\text{Co}_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3][\text{CoCl}_4]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  / Ю. А. Михайленко, Е. В. Пересыпкина, А. В. Вировец, Т. Г. Черкасова // Журн. неорган. химии. – 2009. – Т. 54, № 4. – С. 623-626.

18. Михайленко, Ю. А. Внутриклеточное соединение кобальта(III) с моноэтаноломином / Ю. А. Михайленко, Т. Г. Черкасова // Вестник Кузбасс. гос. технич. ун-та. – 2009. – № 2. – С. 106-107.
19. Михайленко, Ю. А. Исследование термического разложения комплекса кобальта(III) с моноэтаноломином // XI Междунар. конф. «Химия-XXI век». – Кемерово. – 2009. – С. 233-234.

Подписано в печать 09.2009. Формат 60×84/16  
Бумага офсетная. Уч.-изд. л. 1,2.  
Отпечатано на ризографе. Тираж 100 экз. Заказ 697  
ГУ КузГТУ, 650000, Кемерово, ул. Весенняя, 28.  
Типография ГУ КузГТУ, 650000, Кемерово, ул. Д. Бедного, 4а.



