

А. П. ГУЛЯ, В. А. ЩЕРБАКОВ, академик АН МССР А. В. АБЛОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ СОЛЬВАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА (II) В РАСТВОРАХ С ПОМОЩЬЮ СПЕКТРОСКОПИИ

Я.М.Р. H^1 , C^{13} , N^{14} и Cl^{35}

Спектроскопия я.м.р. растворов солей позволяет наблюдать резонансные сигналы отдельно от координированных молекул сольвента и от молекул собственно растворителя. Хотя имеется довольно большое число работ, посвященных растворам солей в воде или в «чистых» органических растворителях, водно-органические растворы изучены сравнительно мало. Ниже мы приводим результаты исследования водно-ацетоновых растворов перхлората и нитрата кобальта (II). Сольватное число $Co(II)$ в чистых растворителях типа H_2O ⁽¹⁾, CH_3CN ⁽²⁾, $DMCO$ ⁽³⁾, CH_3OH ^(4, 5) и N , N -диметилформамид ⁽⁶⁾ равно 6. Понятно, что во всех разобранных случаях координационная сфера гомогенна. При использовании ацетона для подавления обмена координированных молекул воды считается, на основании работ Фраттиелло с сотрудниками ⁽⁷⁾ и Матвиева ⁽⁸⁾ по растворам солей $Al(III)$, что молекулы ацетона (и анионы) не координируются исследуемыми катионами при малых значениях P ($P = [H_2O] / [M]$, где $[H_2O]$ и $[M]$ — молярные концентрации воды и металла в растворе).

Мы воспроизвели количественно результаты работы Матвиева и Дарли ⁽¹⁾ на растворах тщательно перекристаллизованного гексагидрата перхлората кобальта при $P = 12, 18$ и 24 . В этих растворах не наблюдается сдвиг я.м.р. Cl^{35} анионов ClO_4^- ; не обнаруживается также и сдвиг резонанса N^{14} понов NO_3^- в водном (одномолярном) растворе нитрата $Co(II)$. Кроме того, добавление водного раствора перхлората ($P > 24$) к ацетону не изменяет сдвиг резонанса C^{13} обеих линий этого спектра ацетона. Однако положение существенно изменяется для водно-ацетоновых растворов солей $Co(II)$ с $P \leq 24$.

Введение ацетона в водный раствор перхлората кобальта сдвигает область промежуточного обмена в сторону высоких температур (рис. 1). В области медленного обмена молекул воды, начиная с -40° , дальнейшее понижение температуры приводит (при $P \leq 18$) к появлению линий в сильном поле: это сигналы п.м.р. координированных молекул ацетона, область промежуточного и медленного обмена для которых лежит ниже, чем для молекул воды (рис. 2). Отнесение линий подтверждено с помощью использования D_6 -ацетона и спектров C^{13} ацетона. Вид всего спектра п.м.р. растворов, как и сдвиг C^{13} и Cl^{35} , зависит от значения P . Появление линий координированного ацетона сопровождается сдвигом сигнала линий протонов координированной воды на 35 м.д. (относительно сдвига для гексааквакомплекса, составляющего 100 ± 1 м.д. согласно ⁽¹⁾ и нашим измерениям ⁽⁹⁾). Это изменение спектра отвечает образованию моноацетонового комплекса. Эта линия распадается при $P < 15$ на две, как и сигнал координированной воды, что естественно связать с образованием комплекса следующей ступени — диацетонового. То, что в координационную сферу кобальта входят две молекулы ацетона, подтверждается соотношением интенсивностей в спектрах п.м.р. воды и ацетона при $P = 6$. Более того, форма спектра указывает на сосуществование моно- и диацетоновых комплексов. При дальнейшем уменьшении содержания воды в системе исчезает в спектре линия I координированной воды (моноацетоновый комплекс), сохраняются линии I и II координированного ацетона (соотноше-

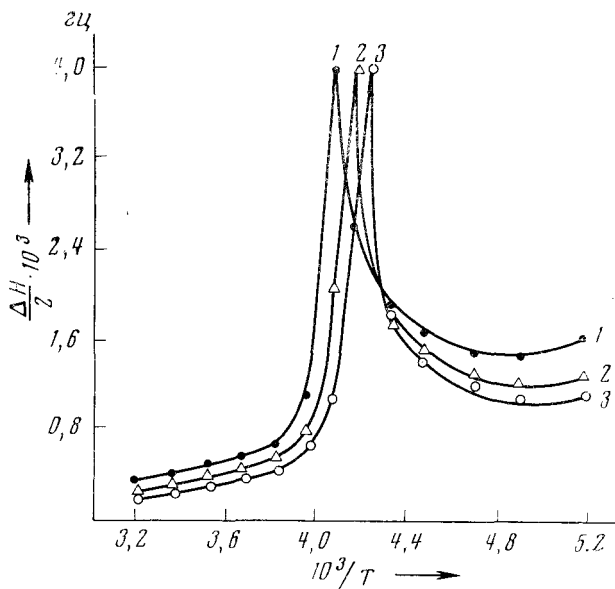


Рис. 1. Температурная зависимость ширины линий координированных молекул воды в 0,5 M ацетоновом растворе $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ при следующих значениях P : 1—6, 2—12, 3—18

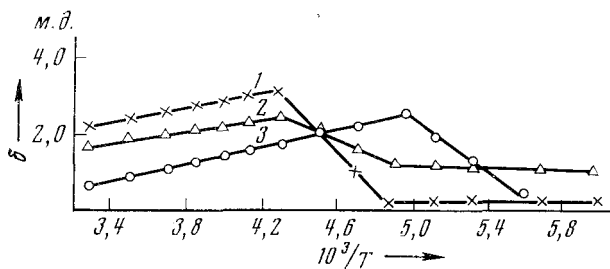
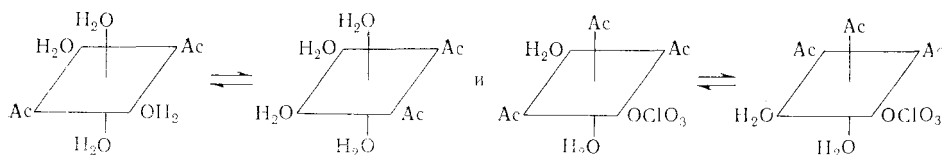


Рис. 2. Температурная зависимость сдвига протонов ацетона в 0,5 M ацетоновом растворе $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ при следующих значениях P : 1—3, 2—6, 3—18

ние интенсивностей этих линий зависит от температуры и концентрации $\text{Co}(\text{II})$ и в спектре появляется III линия ацетона (см. табл. 1). При учете изменений в спектре воды, а также сдвигов C^{13} и Cl^{35} можно предположить образование триацетонового комплекса, в состав которого следует включить и анион ClO_4^- . Неравномерность изменений сдвигов координированных молекул воды и ацетона по мере уменьшения P следует рассматривать как указание на увеличение степени неэквивалентности этих молекул в координационной сфере. Эта неэквивалентность в значительной мере связана с искажением октаэдра и маскируется большой шириной отдельных линий, что затрудняет расшифровку строения образующихся комплексов. Однако в отношении ди- и триацетонового комплексов можно утверждать, что они сосуществуют каждый в виде двух геометрических равновесных изомеров. В пользу этого говорят то, что сохраняется и линия II



координированной воды и линии I и II координированного ацетона, причем следует отметить, что константы A/h соответствующих линий одинаковы.

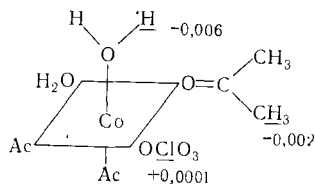
Спектральная картина для растворов гидратов нитрата Co(II) в ацетоне резко отличается от изложенной выше для гидратов перхлората кобальта: в нитратных растворах не наблюдается координации молекул ацетона, о чем говорят как протонные спектры, так и спектры C^{13} . В то же время влияние Co(II) на сдвиги N^{14} нитрат-иона очень сильное (табл. 1), что подтверждает наш вывод о существовании нитратных комплексов при комнатной температуре ⁽⁹⁾. Обращает на себя внимание резкое изменение сдвига N^{14} при уменьшении P от 6 до 3. В растворах тетрафторобората кобальта полученная картина аналогична случаю перхлората и отличается от таковой для нитрата кобальта.

В области медленного обмена температурная зависимость изотропных сдвигов сигналов координированных молекул линейна в соответствии с уравнением Бломбергена ⁽¹⁰⁾. В табл. 2 приведены константы AIS -взаимодействия, рассчитанные по уравнению Бломбергена для протонов в условиях медленного обмена и для C^{13} , N^{14} , Cl^{35} в условиях быстрого обмена (при комнатной температуре). Интересно отметить близость значений констант для протонов координированных молекул воды и ацетона.

Используя соотношение для величины спиновой плотности f_s ⁽¹¹⁾

$$f_s = 2Ah^{-1} \cdot S / A_{ns},$$

где A/h — константа AIS -взаимодействия, A_{ns} — энергия электронно-ядерного взаимодействия в свободном атоме и S — электронный спин данного иона, были рассчитаны значения f_s на протонах ⁽¹²⁾, хлоре ⁽¹³⁾, азоте ⁽¹⁴⁾ и углероде ⁽¹⁵⁾ в смешанных сольватных комплексах. Оказалось, что если в случае гексааквакомплекса $f_s = 1,1 \cdot 10^{-3}$ ⁽¹²⁾, то в смешанных комплексах на протонах как молекул воды, так и ацетона она значительно выше: $(2,3 - 5,7) \cdot 10^{-3}$ и $-(1,7 - 2,2) \cdot 10^{-3}$ соответственно (при изменении P от 6 до 3). Общая картина распределения спиновой плотности дана на схеме



для случая, когда $P = 3$. Основное внимание в этой схеме привлекают высокие относительные электронные плотности на протонах молекул воды и ацетона (причем, значения f_s для воды и ацетона одного порядка, хотя у ацетона расстояние $\text{Co}-\text{H}$ существенно больше, чем в случае воды). Отметим, что практически такое же возрастание f_s на протонах молекул воды наблюдается и для смешанного диаквакомплекса Co(II) с бензоилтрифторацетоном. Возрастание f_s на протонах воды указывает на усиление ионизации координированных молекул воды и на увеличение возможности образования гидроксокомплексов. Обусловлено оно гидрофобизацией координационной сферы за счет присоединения ацетона, создающего значительные стерические препятствия для взаимодействия молекул во второй координационной сфере. В этих условиях как молекулы воды, так и ацетона становятся неустойчивыми, что отмечалось и ранее. Физические причины последнего очевидны из приведенной схемы.

Методика исследования. Гексагидраты перхлората, тетрафторобората и нитрата кобальта получены и очищены по методике, описанной в ⁽⁹⁾. Содержание воды определялось методом Фишера ⁽¹⁶⁾. В работе применялся сухой ацетон и гексадейтероацетон (98,3% по основному изото-

Таблица 1

Изотропные парамагнитные сдвиги H^1 (при -80°), C^{13} , N^{14} и Cl^{35} (при $+30^\circ$) в 0,5 моляльном ацетоновом растворе перхлората и нитрата кобальта (II)

Соль	$P=[H_2O]/[Co]$	H_1						Cl^{35}	N^{14}	C^{13}	
		линии воды			линии ацетона					$C^{13}O$	$C^{13}H_3$
		I	II	III	I	II	III				
$Co(ClO_4)_2$	6	—135	—295	—	117	130	—	—40	—	—48	—14
	3	—	—300	—354	118	131	56	—80	—	—108	—42
$Co(NO_3)_2$	6	—100	—	—	—	—	—	—	400	0	0
	3	—120	—	—	—	—	—	—	1000	—5	0

Примечание. 1. Сдвиги в сильное поле считаются положительными. 2. Сдвиги относительно ацетона: ± 1 м.д. для линий I воды и для I—III линий ацетона и ± 3 м.д. для линий II и III воды. 3. Сдвиги относительно Cl^{35} в 50% $HClO_4$ (± 2 м.д.). 4. Сдвиги относительно N^{14} в насыщенном растворе $NH_4N^{14}O_3$ (± 8 м.д.). 5. Сдвиг относительно $(C^{13}H_3)_2C^{13}O$ соответственно (± 2 м.д.)

Таблица 2

Значения констант A/h ($\cdot 10^{-5}$ гц), H^1 , C^{13} , N^{14} и Cl^{35} для 0,5 M водно-ацетоновых растворов перхлората и нитрата кобальта

Соль	$P = \frac{[H_2O]}{[Co]}$	H^1					Cl^{35}	N^{14}	C^{13}	
		линии воды			линии ацетона				$C^{13}O$	$C^{13}H_3$
		I	II	III	I	II				
$Co(ClO_4)_2$	18	4,0	—	—	—	—	—	—	—	—
	12	5,9	16	—	—6,0	—6,0	—	—	—	—
	6	8,0	19	19	—7,8	—7,8	0,5	—	3,0	1,0
	5	—	19	19	—8,0	—8,0	—	—	—	—
	3	—	19	19	—8,0	—8,0	1,0	—	6,8	3,0
$Co(NO_3)_2$	6	4,0	—	—	—	—	—	—2,2	—	—
	3	5,0	—	—	—	—	—	—5,5	—	—

пу). Спектры H^1 сняты на отечественном спектрометре высокого разрешения РЯ23-05 (на 60 Мгц). Спектры я.м.р. изотопов C^{13} , N^{14} , Cl^{35} (при естественном содержании) были сняты на спектрометре широких линий SWL-3-31/10 на частотах 15,1 и 4,2 Мгц соответственно при комнатной температуре. Измерения проводились в специальной сферической ампуле в день приготовления растворов.

Авторы выражают искреннюю благодарность члену-корреспонденту АН СССР В. М. Вдовенко и Б. Н. Чернышову за помощь в работе.

Радиовый институт им. В. Г. Хлопина
Ленинград

Поступило
14 IX 1972

Институт химии
Академии наук МССР
Кишинев

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ N. A. Matwiyoff, P. E. Darley, J. Phys. Chem., 72, 2659 (1968). ² N. A. Matwiyoff, S. V. Hooker, Inorg. Chem., 6, 1127 (1967). ³ J. Thomas, W. L. Reynolds, J. Chem. Phys., 46, 4164 (1967). ⁴ Z. Luz, S. Meiboom, J. Chem. Phys., 40, 1058 (1964). ⁵ Z. Luz, J. Chem. Phys., 41, 1748 (1964). ⁶ N. A. Matwiyoff, Inorg. Chem., 5, 788 (1966). ⁷ A. Fratiello, R. E. Lee et al., Inorg. Chem., 8, 69 (1969). ⁸ N. A. Matwiyoff, P. E. Darley, W. G. Movius, Inorg. Chem., 7, 2173 (1968). ⁹ А. В. Аблов, А. П. Гуля и др., Неорганическая химия, 17, в. 12 (1972). ¹⁰ N. Bloembergen, J. Chem. Phys., 27, 595 (1957). ¹¹ H. M. McConnell, D. B. Chestnut, J. Chem. Phys., 27, 984 (1957). ¹² Z. Luz, R. G. Shulman, J. Chem. Phys., 43, 3750 (1965). ¹³ A. H. Zeltmann, N. A. Matwiyoff, L. O. Morgan, J. Phys. Chem., 72, 121 (1968). ¹⁴ Е. Е. Заев, Кандидатская диссертация, Новосибирск, 1967. ¹⁵ I. Norishima, T. Yonezama, K. Goto, J. Am. Chem. Soc., 92, 6651 (1970). ¹⁶ Дж. Митчел, Д. Смит, Акваметрия, ИЛ, 1952.