

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 cm^{-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-

Т а б л и ц а 1

Состав и некоторые физико-химические свойства комплексных тетрафтороборатов Со (II) с азотсодержащими органическими основаниями

Соединение	Цвет	Атомно-абсорбционный анализ, % (вычислено/найденно)		Титриметрический анализ, % (найденно)	μ , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ (ДМФА)
		Со	В	Со	
$[\text{Co}(\text{БТА})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$	Розово-оранжевый	8.36/8.27	1.55/1.49	8.50	145
$[\text{Co}(\text{БИА})_4](\text{BF}_4)_2$	Фиолетовый	8.35/8.30	1.56/1.52	8.36	155
$[\text{Co}(\text{Мг})_2(\text{BF}_4)_2]$	Светло-коричневый	14.40/14.36	2.69/2.65	14.6	—
$[\text{Co}(\text{БА})_2(\text{BF}_4)_2]$	Светло-коричневый	13.15/13.07	2.45/2.40	13.25	—
$[\text{Co}(t\text{-БА})_2(\text{BF}_4)_2]$	Серо-синий	15.55/15.52	2.90/2.87	15.67	—
$[\text{Co}(\text{ПП})_2(\text{BF}_4)_2]$	Коричневый	14.50/14.47	2.70/2.63	14.60	—

боратный комплекс, содержащий четыре молекулы БТА и две молекулы воды (табл. 1).

Результаты измерения молярной электропроводности растворов синтезированных соединений в диметилформамиде (табл. 1) свидетельствуют [6], что комплексы БИА и БТА являются трехионными электролитами $[\text{Co}(\text{БИА})_4](\text{BF}_4)_2$ и $[\text{Co}(\text{БТА})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$. Измерение молярной электропроводности для остальных соединений не представлялось возможным, так как эти соединения, как отмечалось выше, не растворимы ни в одном из растворителей, что позволило предположить образование смешанолигандных комплексов общей формулы $[\text{CoL}_2(\text{BF}_4)_2]$, которые отличаются повышенной устойчивостью, характерной для разнолигандных комплексов [7].

С целью определения строения синтезированных комплексов было проведено физико-химическое исследование указанных тетрафтороборатных соединений. Строение координационной сферы комплексов было установлено с помощью измерения магнитной восприимчивости и спектров диффузного отражения. Для решения вопросов, связанных с определением центров координации органических лигандов, а также состояния тетрафтороборат-иона в полученных продуктах была использована колебательная спектроскопия.

При определении способа координации таких органических лигандов, как БТА и БИА, была учтена возможность участия в координации различных донорных атомов, поскольку наличие последних, а также квазиароматической π -системы предполагает поведение подобных азольных соединений как полидентатных лигандов. Вместе с тем анализ литературных данных позволяет утверждать, что азолы являются монодентатными лигандами с единственным центром лока-

лизации координированной связи — атомом азота пиридинового типа [8].

В целом наблюдаемый характер полос поглощения органического лиганда в ИК-спектрах соединений БИА и БТА свидетельствует о локализации координационной связи по атому азота пиридинового типа (N_3): наиболее чувствительные частоты пульсационных и валентных ($1580\text{—}1620 \text{ см}^{-1}$) колебаний гетерокольца, как видно из табл. 2, повышаются, кроме того, претерпевают определенные изменения и колебания, соответствующие деформационным ($1000\text{—}1450 \text{ см}^{-1}$) и вибрационным ($1450\text{—}1700 \text{ см}^{-1}$) колебаниям гетероциклического и бензольного колец.

Изменение частот валентных колебаний N—H в комплексах также свидетельствует о комплексообразовании по пиридинному азоту. В ИК-спектрах исходных БИА и БТА соответствующие полосы поглощения расположены при 2980 и 3020 см^{-1} соответственно, что объясняется наличием сильных межмолекулярных водородных связей. В спектре комплекса БИА частота N—H повышается на 190 см^{-1} , что, вероятно, связано с высокой степенью локализации металла по N_3 -атому, приводящей к разрыву водородных связей. Незначительное изменение значения $\nu(\text{N—H})$ в спектре соединения БТА по сравнению со спектром лиганда свидетельствует о сохранении водородных связей за счет некоординированного атома N_2 лиганда.

В ИК-спектрах комплексов $[\text{Co}(\text{БТА})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$ появляются полосы поглощения, характерные для координированных молекул воды: $3400\text{—}3500 \text{ см}^{-1}$ — область валентных колебаний OH -группы; $1630\text{—}1660 \text{ см}^{-1}$ — область ножничных деформационных колебаний H_2O ; $600\text{—}900 \text{ см}^{-1}$ — веерные и маятниковые деформационные колебания координированной воды [9]. К тому же, в

Т а б л и ц а 2

Основные характеристические частоты в ИК-спектрах органических оснований и их комплексных тетрафтороборатов кобальта (ν , см^{-1})

Соединение	$\nu_{as}(\text{NH}_2)$	$\nu_s(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{NH})$	ν кольца	$\nu(\text{C-N})$
БТА			3020 _{ср}	1590 _{ср} 1620 _{ср}	
$[\text{Co}(\text{БТА})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$			3040 _{ср}	1580 _{ср} 1595 _{ср} 1615 _{ср}	
БИА			2980 _{ср}	1580 _{ср} 1615 _{ср}	
$[\text{Co}(\text{БИА})_4](\text{BF}_4)_2$			3170 _{ср}	1595 _{ср} 1610 _{ср} 1625 _{ср}	
БА	3357 _{ср}	3275 _{ср}			1142 _{ср} 1189 _{ср}
$[\text{Co}(\text{БА})_2(\text{BF}_4)_2]$	3280 _{ср}	3210 _{ср}			1120 _{ср} 1140 _{ср}
<i>t</i> -БА	3340 _{ср}	3270 _{ср}			1105 _{ср} 1210 _с
$[\text{Co}(t\text{-БА})_2(\text{BF}_4)_2]$	3280 _{ср}	3180 _{ср}			1110 _{сл} 1190 _{ср}
Мг			3300 _{ср,ш}		1125 _{ср} 1190 _{ср}
$[\text{Co}(\text{Мг})_2(\text{BF}_4)_2]$			3260 _{ср}		1105 _{ср} 1185 _{ср}
ПП			3265 _с		1105 _{ср} 1210 _с
$[\text{Co}(\text{ПП})_2(\text{BF}_4)_2]$			3195 _с		1100 _{сл} 1205 _{ср}

области 300—450 см^{-1} четко фиксируются полосы, соответствующие $\nu(\text{Co-O}_{\text{H}_2\text{O}})$.

Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах БА и *t*-БА и соответствующих тетрафторборатных комплексов представлено в табл. 2. При этом бензиламин рассматривается как алифатический амин, поскольку, в отличие от анилина, сопряжение неподеленной пары электронов NH_2 -группы с π -электронами кольца нарушается при введении между азотом и кольцом метиленовой группы.

Как видно из данных табл. 2, для комплексных тетрафтороборатов $\text{Co}(\text{II})$ с БА и *t*-БА наибольшие изменения фиксируются в области проявления валентных колебаний NH_2 -группы: величины смещения полос валентных асимметричных колебаний аминогруппы в низкочастотную область составляют 60—80 см^{-1} , а валентных симметричных колебаний — 65—90 см^{-1} . Изменяются также частоты деформационных колебаний NH_2 -группы (для плоскостных деформационных колебаний группы NH_2 область 1580—1600 см^{-1} , для внеплоскостных — 840—870 см^{-1}). Такие изменения колебательных характеристик органических лигандов, несомненно, являются следствием образования координационной связи металл—азот. Понижение частот валентных колебаний связи C-N в спектрах этих соединений свидетельствует об ослаблении данной связи, что также является результатом комплексообразования.

В ИК-спектрах соединения Мг наиболее чувствительными к комплексообразованию являются полосы поглощения, соответствующие колебаниям $\nu(\text{NH})$, $\nu(\text{CN})$, $\nu(\text{CO})$. На наличие комплек-

сообразования в спектре комплексного тетрафторобората Co с Мг (табл. 2) по атому азота указывает низкочастотное смещение полосы валентного колебания связи N-H , происходящее в результате оттягивания свободной электронной пары атома азота к атому металла. В то же время изменения, которые претерпевают полосы поглощения валентных колебаний связей C-C и C-N (1500—1380 см^{-1}), незначительны. К тому же, неизменной остается полоса поглощения при 1225 см^{-1} , отнесенная к валентному колебанию связи C-O .

Низкочастотное смещение полосы поглощения валентных колебаний $\nu(\text{NH})$ в ИК-спектре соединения ПП (табл. 2) по сравнению с положением этой полосы в спектре исходного лиганда, а также смещение полос поглощения $\nu(\text{C-N})$ и $\delta(\text{NH})$ в высокочастотную область свидетельствует об образовании координационной связи.

Данные длинноволновой области спектров синтезированных соединений также подтверждают образование координационной связи $\text{Co} \leftarrow \text{N}$ (область 230—270 см^{-1}).

Особый интерес представляет интерпретация полос колебаний группы BF_4^- , которая, как известно [9], имеет высокую степень симметрии (точечная группа T_d), что проявляется в наличии вырожденных колебаний. Как следует из данных табл. 3, для соединения $[\text{Co}(\text{БТА})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$ тетрафтороборат-ион выступает в качестве противоиона. Это подтверждается отсутствием в ИК-спектре полос поглощения $\nu_1(\text{BF}_4^-)$ и $\nu_2(\text{BF}_4^-)$, а также нерасщепленной структурой полосы поглощения трижды вырожденного валентного колебания $\nu_3(\text{BF}_4^-)$, что свидетельствует о сохране-

Отнесение полос поглощения тетрафтороборат-иона в комплексных тетрафтороборатах кобальта (ν , см^{-1})

Соединение	Колебания и тип симметрии						
	$\nu_4(E), C_{3v}$	$\nu_1(A_1), C_{3v}$	$\nu_2(A_1), C_{3v}$	$\nu_3(A_1), C_{3v}$	$\nu_5(E), C_{3v}$	$\nu_3(F_2), T_d$	$\nu_4(F_2), T_d$
[Co(БА) ₂ (BF ₄) ₂]	1080 _{ср}	1010 _{ср}	755 _{ср}	520 _{ср}	530 _{ср}		
[Co(<i>t</i> -БА) ₂ (BF ₄) ₂]	1095 _{ср}	1040 _{ср}	770 _{ср}	520 _{ср}	535 _{ср}		
[Co(Mr) ₂ (BF ₄) ₂]	1080 _{ср}	1040 _с	765 _{ср}	525 _{ср}	537 _{ср}		
[Co(ПП) ₂ (BF ₄) ₂]	1067 _с	1020 _{ср}	775 _{ср}	520 _{ср}	529 _{ср}		
[Co(БТА) ₄ (H ₂ O) ₂](BF ₄) ₂						1040 _{ос.ш}	525 _{ср} 530 _{сл}
[Co(БИА) ₄](BF ₄) ₂						1050 _{ос.ш}	520 _{ср} 530 _{ср}

нии типа симметрии данного аниона T_d . Наблюдающееся расщепление полосы поглощения трижды вырожденного деформационного колебания $\nu_4(\text{BF}_4^-)$ свидетельствует о незначительном искажении симметрии аниона, что можно объяснить возможным участием тетрафтороборат-иона в образовании водородных связей.

В спектрах комплексов с БИА, БА, ПП, *t*-БА и Мг колебательные характеристики тетрафтороборат-иона существенно меняются: расщепляются как полоса $\nu_3(\text{BF}_4^-)$, так и $\nu_4(\text{BF}_4^-)$, а также появляется полоса валентного колебания $\nu_1(\text{BF}_4^-)$. Это свидетельствует о понижении симметрии аниона до C_{3v} , что, несомненно, связано с участием аниона в координации. Однако взаимодействие тетрафтороборат-иона с центральным атомом является относительно слабым, так как отсутствует полоса деформационного колебания $\nu_2(\text{BF}_4^-)$. Поэтому в данном случае, вероятно, имеет место состояние так называемой "полукоординации" тетрафтороборат-иона [10].

Результаты анализа спектров диффузного отражения позволили подтвердить участие тетрафтороборат-иона в координационных взаимодействиях с атомом металла (табл. 4).

Для тетрафтороборатного комплекса [Co(БТА)₄(H₂O)₂](BF₄)₂ характерно наличие двух полос поглощения. Полоса с максимумом при 495 нм обусловлена характерным для высокоспиновых октаэдрических комплексов Со (II) переходом ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$. Вторая полоса средней интенсивности, которая наблюдается при 23800 см^{-1} , свидетельствует о наличии поглощения, связанного с переносом заряда. Значение магнитного момента составляет 4.95 μ_B , что также соответствует октаэдрическому строению координационного полиэдра рас-

Т а б л и ц а 4

Волновые числа максимумов полос в спектрах диффузного отражения и результаты измерений магнитной восприимчивости комплексных тетрафтороборатов Со (II)

Соединение	ν , см^{-1}	Отнесение	$\mu_{эф}$, μ_B
[Co(БТА) ₄ (H ₂ O) ₂](BF ₄) ₂	23800	Перенос заряда	4.95
	20100	${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$	
[Co(БИА) ₄](BF ₄) ₂	16900	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4E$	2.20
[Co(Mr) ₂ (BF ₄) ₂]	13770	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$	4.35
[Co(БА) ₂ (BF ₄) ₂]	13800	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$	4.40
[Co(<i>t</i> -БА) ₂ (BF ₄) ₂]	15750	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4E$	4.48
[Co(ПП) ₂ (BF ₄) ₂]	13790	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$	—

сматриваемого комплекса.

Наличие синглетной полосы высокой интенсивности при 590 нм в спектре соединения [Co(БИА)₄](BF₄)₂ является характерным признаком плоскоквadrатного комплекса. Об этом свидетельствует также и значение магнитного момента данного соединения (табл. 4).

В случае комплексных тетрафтороборатов металла с Мг, БА и ПП можно отметить, что спектры этих соединений очень похожи. В области 540—640 нм наблюдается полоса средней интенсивности, которую можно отнести к разрешенному по спине переходу ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$, характерному для тетраэдрических комплексов Со (II). Этот вывод подтверждается также значениями магнитных моментов этих соединений, лежащих в интервале 4.4—4.8 μ_B . Для комплексного тетрафторобората с ПП магнитную восприимчивость измерить не удалось из-за высокой гигроскопичности этого соединения.

Спектр диффузного отражения [Co(*t*-БА)₂(BF₄)₂], содержащий полосу с максимумом при 15750 см^{-1} ,

наряду со значением магнитного момента, свидетельствует о том, что данный комплекс имеет также тетраэдрическое строение.

Из представленных результатов следует, что основность органического лиганда является основным фактором, который определяет состав и строение синтезированных соединений. Так, если для относительно слабого основания — БТА — координационная сфера его комплекса включает две молекулы воды и четыре молекулы органического лиганда, а тетрафтороборат-ион является противоионом, то для БА, *t*-БА, ПП и Mg, которые имеют достаточно высокие значения pK_a , в координации принимают участие две молекулы органического лиганда и две тетрафтороборатные группы.

Таким образом, в ходе проведенного исследования синтезированы новые разнолигандные тетрафтороборатные комплексы кобальта (II) с азотсодержащими органическими основаниями. Установлены состав и строение синтезированных соединений. На основании детального анализа результатов ИК, электронной спектроскопии и измерений магнитной восприимчивости показана возможность участия тетрафтороборат-иона в координации. В целом проведенное исследование подтвердило сделанный ранее вывод об определяющей роли кислотно-основных характеристик органического лиганда как для состава тетрафтороборатных комплексов, так и для характера связывания тетрафтороборат-иона в них.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано комплексні тетрафтороборати кобальту (II) з нітрогенвмісними органічними ос-

новами, встановлено їх склад. На підставі результатів проведеного фізико-хімічного дослідження визначено центри координації органічних лігандів та характер зв'язування тетрафтороборат-йона, запропоновано будову одержаних комплексів.

SUMMARY. The synthesis of the tetrafluoroborate complexes of cobalt (II) with nitrogen organic bases was carried out, the stoichiometry of the synthesised compounds has been found. On the basis of physico-chemical investigation the coordination centers of organic ligands and the tetrafluoroborate-ion bond character were determined, the structure of the obtained complexes was proposed.

1. Чеботарев А.Н., Шестакова М.В., Хорунов В.Ф., Сабадаш О.М. // Укр. хим. журн. -2000. -**66**, № 6. -С. 26—30.
2. Чеботарев А.Н., Шестакова М.В., Щербакова Т.М. // Координац. химия. -2002. -**28**, № 2. -С. 140—143.
3. Чеботарев А.Н., Шестакова М.В., Щербакова Т.М. // Журн. неорганической химии. -1993. -**38**, № 2. -С. 272—275.
4. Чеботарев А.Н., Шестакова М.В., Кузьмин В.Е., Юданова И.В. // Координац. химия. -2004. -**30**, № 4. -С. 300—304.
5. Нейдинг Л. Магнетохимия комплексных соединений переходных металлов. -М.: Мир, 1970.
6. Geary W.J. // Coord. Chem. Rev. -1971. -**7**. -Р. 81—122.
7. Лукачина В.В. Лиганд-лигандное взаимодействие и устойчивость разнолигандных комплексов. -Киев: Наук. думка, 1988.
8. Гарновский А.Д., Осипов О.А., Кузнецова Л.И., Богданов Н.Н. // Успехи химии. -1973. -**42**, № 2. -С. 177—215.
9. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
10. Foley J., Kenefick D., Phelan D. et al. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. -1983. -№ 21. -Р. 2333—2338.

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

Поступила 10.02.2006

УДК 546.819'32

С.А. Солопан, О.И. Вьюнов, А.Г. Дзязько, В.А. Дрозд, С.А. Недилько

ОСОБЕННОСТИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗА SrPbO₃

Методами рентгенофазового, термогравиметрического анализ, инфракрасной спектроскопии и электронной микроскопии исследована возможность получения SrPbO₃ с использованием золь-гель технологии. Изучено влияние разных гелеобразующих добавок на процесс синтеза и фазовый состав полученных образцов. Показано, что однофазный SrPbO₃ можно получить, применяя в качестве гелеобразующей добавки поливиниловый спирт.

Высокотемпературные сверхпроводящие материалы (ВТСП) находят все более широкое применение в технике и микроэлектронике. Исследование ВТСП проводится преимущественно в на-

© С.А. Солопан, О.И. Вьюнов, А.Г. Дзязько, В.А. Дрозд, С.А. Недилько, 2007