

УДК 54-386:[546.732.733]:547.435

К. В. Мезенцев, Ю. А. Михайленко

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЦВЕТОВЫХ ПЕРЕХОДОВ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КОБАЛЬТА(III) И ХРОМА(III)

Изменение цвета является главным критерием при измерении температуры с помощью термочувствительных материалов. С целью расширения области практического использования термоиндикаторов для измерений в нестационарных тепловых режимах необходимо исследовать спектральные свойства пигментов, среди которых координационные соединения металлов, в частности кобальта и хрома, с различными по химической природе и физическим свойствам лигандами составляют наиболее многочисленную группу.

Для большинства пигментов наблюдается постепенное изменение окраски с изменением температуры. Такой вид превращений обычно связан с фазовыми переходами, для него наблюдается эффект термического гистерезиса. У соединений другого класса изменение окраски наблюдается при строго фиксированной температуре или в пределах узкого температурного интервала и протекает практически мгновенно. Такие процессы обусловлены твёрдофазными структурными превращениями, которые происходят из-за изменения геометрии центрального атома в комплексе либо изменения характера взаимодействия лиганда с комплексообразователем. В твёрдофазных системах смена окраски и её интенсивность зависят от скорости теплового воздействия. В растворах комплексов и полимерных тонкоплёночных материалах, как правило, существует равновесие между несколькими окрашенными структурами.

Для d-электронов кобальта(III) в октаэдрических комплексах сильного поля лигандов с кубической симметрией возможны три энергетических уровня (${}^1A_{1g}$, ${}^1T_{1g}$, ${}^1T_{2g}$), в случае ромбической симметрии – пять [1]. В результате электронных переходов между термами иона кобальта(III) следует ожидать в видимой области спектра поглощения две полосы у изомера с кубической симметрией и шесть полос у изомера с ромбической симметрией. Различие в спектрах геометрических изомеров можно использовать для обнаружения конфигураций для соединений трисмоноэтаноламинкобальта(III).

Из трёх разрешённых по спину d-d электронных переходов из основного состояния ${}^4A_{2g}$ в возбуждённые ${}^4T_{2g}$ и ${}^4T_{1g(F)}$ в спектрах октаэдрических комплексов хрома(III) наблюдаются только два ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$, ${}^4T_{1g(F)} \leftarrow {}^4A_{2g}$. Третий переход ${}^4T_{1g(P)} \leftarrow {}^4A_{2g}$ лежит за пределами спектральной области, охватываемой большинством спектрофотометров, и наблюдается только при смещении максимума полосы поглощения в коротковолновую часть спектра (гипсохромный сдвиг). При

записи спектров и отнесении полос поглощения учитывают интенсивность, положение максимума и влияние растворителя. Использование полярных растворителей в случае $\pi\pi^*$ -переходов вызывает положительную сольватохромную (батохромный сдвиг), при $\pi\pi^*$ -переходах – отрицательную сольватохромную (гипсохромный сдвиг).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез комплексов кобальта(III) и хрома(III) с азот- и кислородсодержащими органическими лигандами, проводили из водных или водно-органических систем. Получены комплексные соединения катионного и анионного типа, с одной и двумя координационными сферами, представляющие собой мелкокристаллические окрашенные порошкообразные материалы.

Синтез трис-(β -аминоэтилатных) комплексов кобальта(III) осуществляли по методикам, описанным в работах [2, 3], тиоцианатных комплексов хрома(III) с ароматическими и четвертичными алифатическими аминами – по методикам [4, 5].

ЭСП. Электронные спектры поглощения 10^{-3} М растворов пигментов в воде и этаноле регистрировали на однолучевом спектрофотометре СФ-2000 в области 190-1100 нм (~ 50000 - 9000 см^{-1}) в кварцевых кюветах с толщиной слоя 10 мм. Измерения проводили при 20 °С. В процессе автоматического сканирования фиксировали экстремумы, соответствующие максимумам поглощения, и оптическую плотность D при длине волны λ (нм).

ЭСП твёрдых образцов снимали на спектрофотометре Specord UV VIS в области 30000-13000 см^{-1} . Образцы готовили прессованием таблеток с KBr ("хч") или в виде плёнок в силиконовом лаке. Измерения проводили при 25 и 85 °С с внешним термостатированием.

ИК спектры соединений регистрировали на спектрофотометрах Specord 75 IR и Bruker с Фурье преобразованием FTIR "Tensor27" и приставкой диффузного отражения "Easydiff" фирмы PIKE в области 4000-400 см^{-1} . Образцы готовили в виде прессованных таблеток с KBr ("хч") или тонких плёнок в лаке.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Электронные спектры растворов веществ и плёнок в силиконовом лаке (рис. 1) характеризуются широкими полосами поглощения, соответствующими электронным переходам.

Характеристика полос поглощения отдельных электронных переходов
в водных растворах комплексов

Соединение	$\nu, \text{см}^{-1}$	Отнесение
[Co(OC ₂ H ₄ NH ₂) ₃]·3H ₂ O (I)	27770	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^2T_{2g}$
	20500	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$
[Co ₂ (OC ₂ H ₄ NH ₂) ₃ (HOC ₂ H ₄ NH ₂) ₃][CoCl ₄]Cl·H ₂ O (II)	22000	${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_{2g}$
[Co(NH ₃) ₆]Cl ₃	29674	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^2T_{2g}$
	21008	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$
[Co(H ₂ O) ₆]Cl ₂	24155	${}^4T_{1g(F)} \rightarrow {}^4T_{1g(P)}$
	19570	${}^4T_{1g(F)} \leftarrow {}^4A_{2g}$
(Kat) ₃ [Cr(NCS) ₆]·nH ₂ O (III)	27548	${}^4T_{1g(P)} \leftarrow {}^4A_{2g}$
	23810	${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$
	17668	${}^4T_{1g(F)} \leftarrow {}^4A_{2g}$
(Kat)[Cr(NH ₃) ₂ (NCS) ₄]·nH ₂ O (IV)	24690	${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$
	19160	${}^4T_{1g(F)} \leftarrow {}^4A_{2g}$

Kat = PyH⁺, APyH⁺, (PyO)₂H⁺, (C₄H₉)₄N⁺, n = 0-1

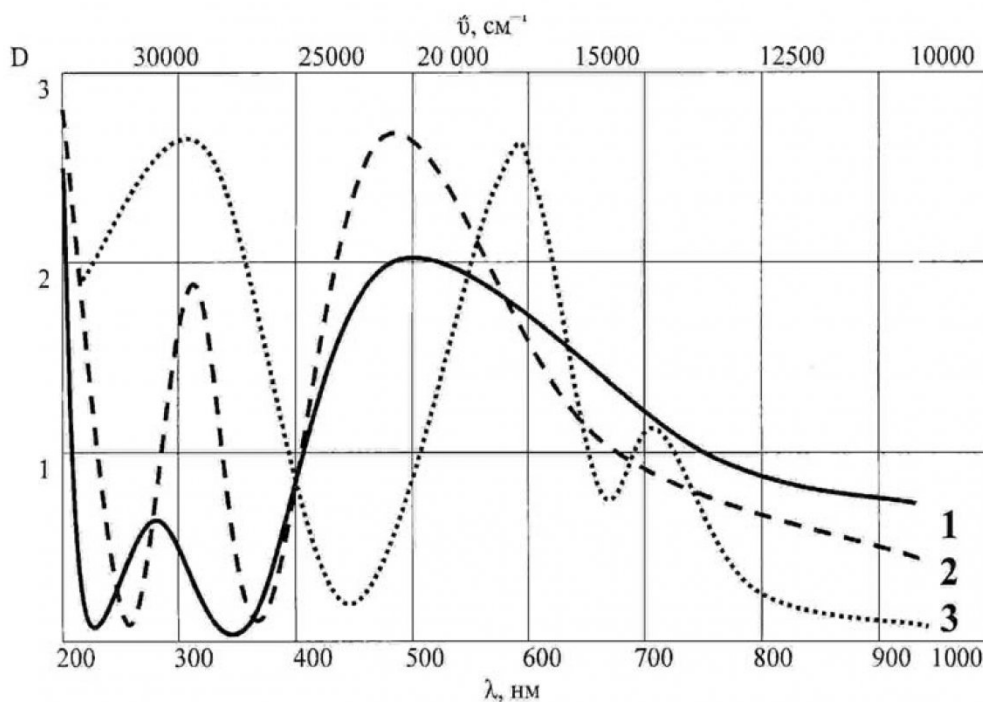


Рис. 1. ЭСП водных растворов: 1 – [Co(H₂O)₆]²⁺; 2 – [Co(NH₃)₆]³⁺; 3 – [CoCl₄]²⁻

В ЭСП (I) наблюдаются две полосы поглощения при 27770 и 20500 см⁻¹, отнесенные к d-d переходам (табл.). Для низкоспиновых комплексов кобальта(III) переходами, разрешенными по спину, являются ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ и ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^2T_{2g}$.

Спектр поглощения водного раствора комплекса I практически не отличается от спектров соединения *fac*-[Co(OC₂H₄NH₂)₃]·3H₂O, синтезированного авторами работы [8]. Следовательно, получен октаэдрический низкоспиновый комплекс кобальта(III). Полученные сведения о ЭСП раствора I находятся в соответствии с данными по магнитной восприимчивости комплекса. Известно, что низкоспиновые комплексы кобальта(III)

диамагнитны [6, 7]. В ИК спектре I и II в области антисимметричного колебания δ(NH) наблюдается две полосы поглощения при 1610 и 1580 см⁻¹. Кроме того, в области веерного колебания δ(NH) также наблюдается расщепление полосы. Известно [8], что в случае образования *fac*-изомера в ИК спектрах наблюдается расщепление полос поглощения, для *mer*-изомеров наблюдаются одиночные полосы.

Щелочная среда создает условия для существования внутрикомплексных соединений I, при подкислении раствора (pH 4-6) происходит образование биядерного катиона [Co₂(OC₂H₄NH₂)₃(HOC₂H₄NH₂)₃]³⁺. При уменьшении pH от 12 до 4

полосы поглощения сдвигаются в сторону больших волновых чисел, и величины поглощения несколько понижаются. Смещение полос вызвано, вероятно, заменой в комплексах лигандов $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^-$ на $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ с более сильным полем.

Спектр поглощения водных растворов соединения **II** характеризуется наличием в спектре асимметричной полосы. В этих условиях соединение имеет кривую поглощения, аналогичную спектрам двухъядерных комплексов [6]. Анион $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ в водных растворах разрушается с образованием октаэдрического аквакомплекса [7]. В связи с этим спектр поглощения водных растворов соединения **II** не содержит интенсивных полос при 16000-17000 cm^{-1} , характерных для $(\text{NH}_3\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2[\text{CoCl}_4]$ [9]. В видимой области спектра поглощения комплекса **II** должна наблюдаться полоса поглощения, обусловленная d-d переходами в $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (${}^4\text{T}_{1g(F)} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g(P)}$) [6], однако, данная полоса скрыта более интенсивной полосой поглощения кобальта(III) [10].

На основании данных ЭСП и ИК спектроскопии можно утверждать, что МЭА с кобальтом(III) образует октаэдрический трис-хелатный комплекс *fac*-конфигурации.

Кристаллы и растворы комплексов хрома(III) имеют сиреневую (**III**) или розовую (**IV**) окраску, которая обусловлена возбуждением хромофора и электронными переходами из основного в возбуждённое состояние иона комплексообразователя. Ион Cr^{3+} находится в октаэдрическом $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ или квазиоктаэдрическом $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^-$ окружении. По положению полосы перехода ${}^4\text{T}_{2g} \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$ в ЭСП можно количественно оценить энергию расщепления атомных орбиталей хрома(III) кристаллическим полем лигандов. Трансосевое "вытягивание" при замене двух лигандов NCS^- на NH_3 способствует ослаблению аксиального взаимодействия. При этом снимается двукратное вырождение e_g -орбиталей (d_z^2 -орбиталь становится более устойчивой, чем $d_x^2-d_y^2$ -орбиталь) и трёхкратное вырождение t_{2g} -орбиталей комплексообразователя (орбитали d_{yz} и d_{xz} остаются эквивалентными и более устойчивыми, чем орбиталь d_{xy} , энергия которой повышается).

Различие между состояниями O_h и D_{4h} для исследуемых соединений выражается разностью энергий подуровней ΔE_o и $\Delta E'_o$, которые численно равны величинам параметра расщепления Δ_o и Δ'_o . Среднее значение параметра расщепления Δ_o для комплексов (**III**) составляет 17690 cm^{-1} (~212 кДж/моль), для комплексов (**IV**) средняя величина Δ_o равна 19200 cm^{-1} (~230 кДж/моль).

Таким образом, с усилением силы поля лигандов (NH_3 создаёт более сильное кристаллическое поле, чем NCS^-) увеличивается расщепление атомных орбиталей хрома, и энергия электронного перехода ${}^4\text{T}_{2g} \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$ возрастает. Вместе с тем,

из-за неоднородности лигандов по силе кристаллического поля симметрия иона понижается.

В исследуемых соединениях колебания структурных фрагментов анионов $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ и $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^-$ характеризуются теми же значениями волновых чисел, что и в солях $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, содержащих слои островных анионов. В ИК-спектрах комплексов валентные колебания ν_{CN} характеризуются самой интенсивной полосой поглощения (2080-2050 cm^{-1}), положение которой почти не меняется при понижении симметрии иона хрома(III) с O_h ($[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$) до D_{4h} ($[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^-$).

Четыре лиганда NCS^- в экваториальной плоскости иона $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^-$ тождественны четвёрке NCS -лигандов в любом осевом сечении иона $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$. Колебания ν_{CS} , напротив, неактивны, так как соответствующие им полосы имеют очень слабую интенсивность в спектрах комплексов. Можно вполне определённо считать исследуемые комплексы изотиоцианатными, т. е. связь с ионом Cr^{3+} осуществляется в них через атом N тиоцианатного лиганда. В этом случае полосы валентных колебаний ν_{CS} имеют высокие значения волновых чисел (около 860-820 cm^{-1}). Для сравнения, изолированный в матрице CsI ион NCS^- имеет значение ν_{CS} , равное 714 cm^{-1} .

По положению характеристических полос поглощения тиоцианатного лиганда можно предположить, что в соединениях (**III**) и (**IV**) NCS -лиганд существует в форме $\text{N} \equiv \text{C} - \text{S}^-$. Об этом свидетельствуют высокая интенсивность полосы ν_{CN} , низкая – ν_{CS} и средняя – δ_{NCS} , причём максимумы полос поглощения δ_{NCS} имеют строго фиксированное значение волнового числа (465 cm^{-1}) для всех соединений. Постоянство значения δ_{NCS} может быть обусловлено одинаковой (линейной) структурой лиганда NCS^- с очень малыми угловыми искажениями. Таким образом, в реально существующем гибриде преобладает резонансная структура $\text{Cr} - \text{N} \equiv \text{C} - \text{S}$ с ионной формой изотиоцианатного лиганда.

В ИК спектрах проявляются полосы валентных и деформационных колебаний функциональных групп лигандов. Для всех аммиачных комплексов характерно поглощение в области 3300-3450 cm^{-1} , обусловленное валентными колебаниями фрагментов NH. Различные виды деформационных колебаний (маятниковые, ножничные, верные) молекул аммиака отображаются на спектрах в области 1600, 1300 и 825 cm^{-1} .

Широкая полоса в области валентных колебаний воды в области 3550-3200 cm^{-1} и мало интенсивная полоса деформационных колебаний при 1600 cm^{-1} свидетельствуют о наличии воды. С повышением температуры происходит процесс дегидратации, характеристические полосы воды исчезают.

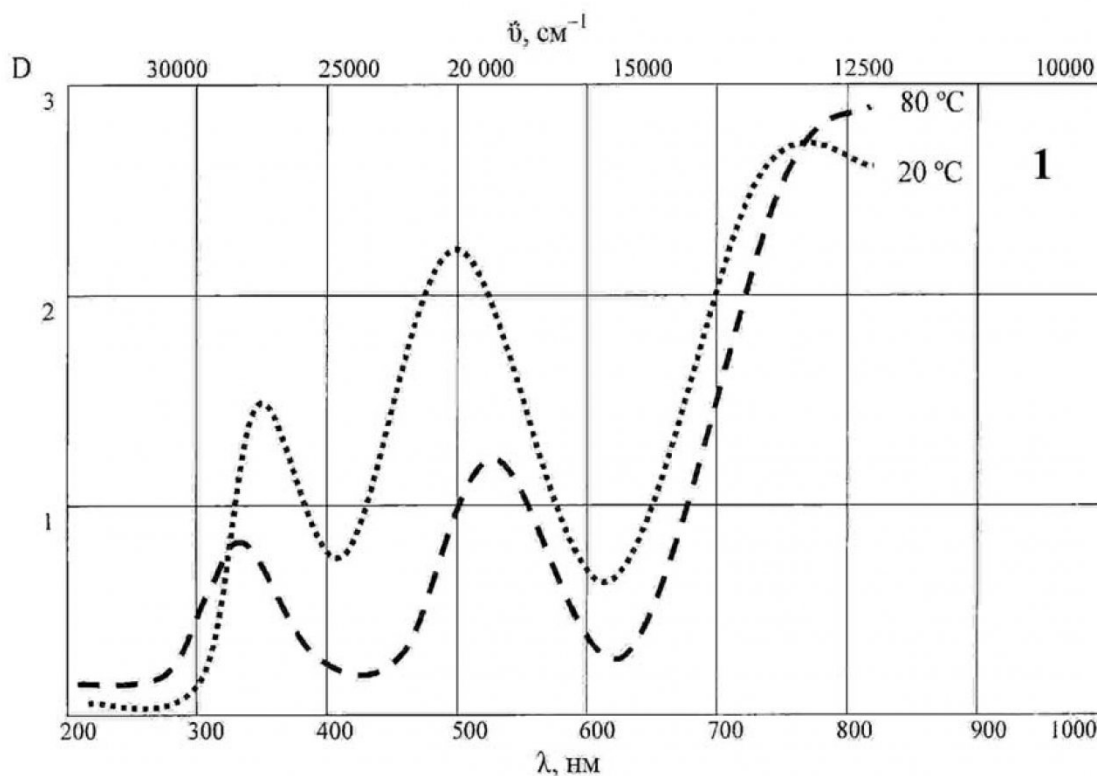


Рис. 2. Изменение ЭСП силиконовых плёнок, содержащих до 1 % пигментов при нагревании от 20 до 80 °С: 1 – $K_3[Cr(NCS)_6]$

Об изменении структуры анионов можно судить по смещению полос в ЭСП нагретых растворов комплексов. Хотя отождествление структурных изменений, которые происходят с изотиоцианатохромат(III)-ионами в растворах, со структур-

ными превращениями в твёрдой фазе весьма условно, принципиальное направление процесса должно быть одним, т.к. наблюдаемые при нагревании изменения окраски идентичны. Фиолетовая (розовая) окраска этанольных растворов комплек-

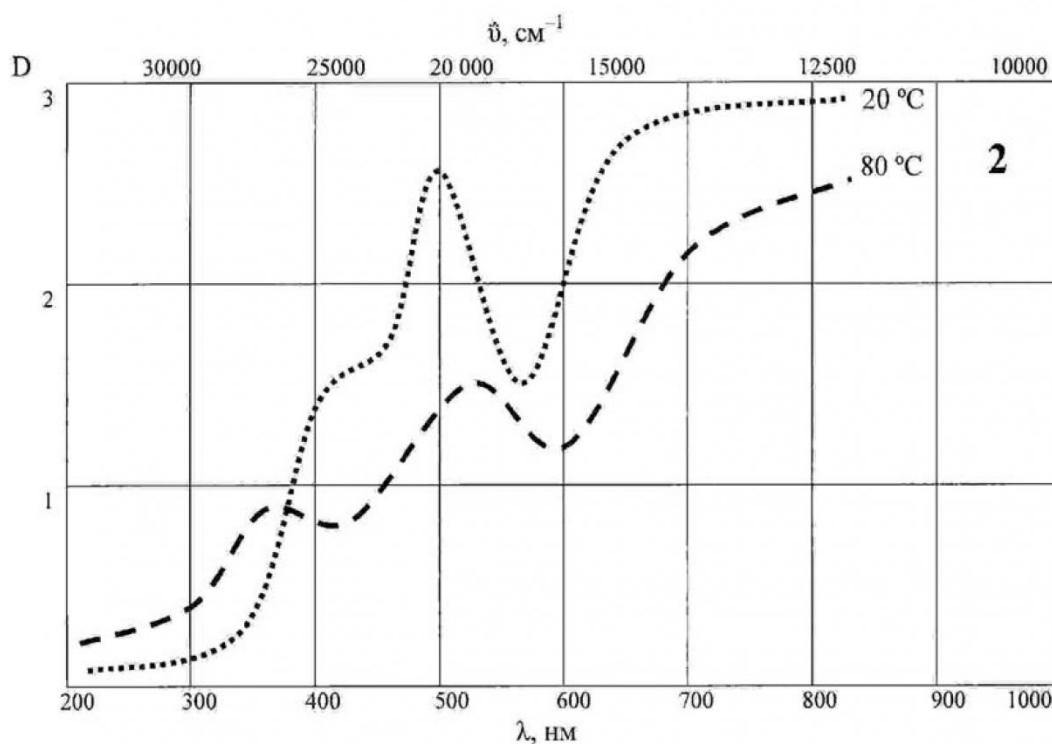


Рис. 3. Изменение ЭСП силиконовых плёнок, содержащих до 1 % пигментов при нагревании от 20 до 80 °С: 2 – $(C_5H_7N_2)_3[Cr(NCS)_6]$

сов при лёгком нагревании переходит в сине-фиолетовую, а затем в сине-зелёную. При охлаждении исходный цвет растворов, а следовательно структура хромофоров, восстанавливаются.

Полосы поглощения, соответствующие электронным переходам ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ и ${}^4T_{1g}(F) \leftarrow {}^4A_{2g}$, с ростом температуры уширяются и смещаются в длинноволновую область. Для комплексов $(\text{Cat})_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ величина смещения составляет $\sim 800 \text{ см}^{-1}$, для **(IV)** $\sim 1800 \text{ см}^{-1}$. Уменьшение параметра расщепления для соединений **(IV)** значительнее, чем изменение параметра для комплексов **(III)**, а температуры, при которых исходная окраска растворов переходит в сине-зелёную, выше. Для комплексных ионов хрома(III), имеющих зелёную окраску, например $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, величина расщепления составляет 16500 см^{-1} ($\sim 198 \text{ кДж/моль}$). Батохромный сдвиг максимумов полос поглощения характеризует уменьшение энергии расщепления атомных орбиталей хрома(III) кристаллическим полем лигандов.

С повышением температуры окраска растворов и плёнок изменяется. На рис. 2 и 3 отражено изменение формы спектров комплексов хрома(III)

$\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ и $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ с изменением температуры. Фиолетовая при 20°C окраска переходит в сине-фиолетовую, затем в сине-зелёную при 80°C . Величина смещения максимума полосы поглощения составляет порядка 800 см^{-1} . При охлаждении исходный цвет восстанавливается и спектральные характеристики возвращаются к первоначальным значениям. Аналогичные изменения происходят со всеми материалами, содержащими хромофор $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$.

Поглощение в спектральном диапазоне 200-1000 нм в тонких плёнках лакокрасочных материалов не отличается от спектральных характеристик индивидуальных пигментов и обусловлено неорганическими хромофорами. Спектральные характеристики исследованных пигментов благоприятны для получения на их основе синтетических тонкоплёночных лакокрасочных материалов и пигментированных полимерных композиций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Степаненко, О. Н., Спектроскопические исследования β -аминоэтилатных комплексов кобальта(III) // Коорд. химия. 2001. – Т. 27. № 3. – С. 193-197.
2. Михайленко Ю. А., Пересыпкина Е. В., Вировец А. В., Черкасова Т. Г. Синтез и структура кристаллов $[\text{Co}_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3][\text{CoCl}_4]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ // Журн. неорган. химии. 2009. – Т. 54. № 4. – С. 623-626.
3. Михайленко Ю. А., Черкасова Т. Г. Внутриклеточное соединение кобальта(III) с моноэтаноламином // Вестник Кузбасс. гос. технич. ун-та. 2009. № 2. – С. 106-107.
4. Черкасова, Т. Г. Синтез и кристаллическая структура моногидрата гексаизотиоцианатохромата(III) 2-аминопиридиния / К.В. Мезенцев, Т.Г. Черкасова // Журн. неорган. химии. 2002. – Т. 47. № 2. – С. 271-277.
5. Черкасова, Т. Г. Синтез и кристаллическая структура комплекса гексаизотиоцианатохромата(III) гидробис(Н-оксида пиридина) / К.В. Мезенцев, Т.Г. Черкасова // Координац. химия. 2002. – Т. 28. № 7. – С. 504-510.
6. Ливер, Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. Т. 2. – М.: Мир, 1987. – 202 с.
7. Хьюи, Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. – М.: Химия, 1987. – 696 с.
8. Удовенко, В. В., Степаненко О. Н. О геометрических изомерах трис-[β -аминоэтилата]-кобальта(III) // Журн. неорган. химии. 1968. – Т. 14. № 6. – С. 1581-1585.
9. Герасенкова, А. Н., Удовенко, В. В. Комплексные соединения кобальта с моноэтаноламином // Журн. неорган. химии. 1968. – Т. 13. № 11. – С. 3012-3013.
10. Евреев, В. Н., Мурашко, С. В. Трёхъядерные соединения кобальта с диаминоизопропанолом и диэтаноломином смешанного типа // Журн. неорган. химии. 1974. – Т. 10. № 10. – С. 2448-2452.

□ Авторы статьи:

Мезенцев
Константин Владимирович
– канд. хим. наук, зав. каф. химии и
технологии неорганических веществ
КузГТУ.
e-mail: mkv.htnv@kuzstu.ru,
Тел.: 8(3842)39-63-17

Михайленко
Юлия Александровна
– канд. хим. наук, ст. преп. каф. хи-
мии и технологии неорганических
веществ КузГТУ.
Тел.: 8(3842)39-63-17