

Академія наук України
Інститут фізичної хімії імені Л. В. Писаржевського

На правах рукопису

ГАВРИШ СЕРГІЙ ПАВЛОВИЧ

ОКИСЛЮВАЛЬНО-ВІДНОВЛЮВАЛЬНІ І СПЕКТРАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ
КОМПЛЕКСІВ МІДІ(II,III) ТА НІКЕЛЮ(II,III)
З ДІОКСОТЕТРААЗАЛІГАНДАМИ

02.00.01. - неорганічна хімія

А в т о р е ф е р а т
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ - 1993

№ 27.36

ЛННБ України ім. В. Стефаника



00814225 (M)

Робота виконана в Інституті фізичної хімії імені
Л. В. Писаржевського Академії наук України.

Науковий керівник: кандидат хімічних наук, старший науковий
співробітник Я. Д. Лампека

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук С. Я. Кучмії
кандидат хімічних наук С. І. Тихтенко

Провідна організація: Інститут загальної і неорганічної хімії
АН України

Захист відбудеться "1" серпня 1993 р. о 14 годині
на засіданні Спеціалізованої Вченої Ради Д 016.13.01 при
Інституті фізичної хімії імені Л.В.Писаржевського АН України за
адресою: 252028, Київ-28, проспект Науки, 31.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці ІФХ АН України

Автореферат розісланий "28" листопада 1993 р.

Вчений секретар
Спеціалізованої Вченої Ради
доктор фізико-математичних наук
професор

Е. М. Король

ЛННБ ім. В. Стефаника
АН України

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Комплекси перехідних металів у нетрадиційних ступенях окислення, зокрема комплекси міді(III) та нікелю(III), привертають останнім часом підвищену увагу. Це обумовлено інтересом, який викликають ці сполуки з точки зору теоретичної неорганічної хімії, і їх можливою участю як інтермедіатів у різноманітних каталітичних, електрокаталітичних та біохімічних редокс-процесах.

Найважливішими факторами, що визначають перебіг таких процесів, є термодинамічна стабільність комплексів у вищій ступені окислення, мірою якої є величина редокс-потенціалу $M^{III/II}$, і кінетична стабільність, тобто час життя сполук металів(III), обмежений внутрішньомолекулярними процесами окислення-відновлення, і така характеристика реакційної здатності редокс-пари як швидкість самообміну електрону.

У зв'язку з цим актуальною науковою проблемою є пошук способів керування згаданими параметрами. Одним з можливих підходів до вирішення цієї задачі може бути варіювання при постійному складі хромофору таких структурних параметрів ліганду як розмір хелатних циклів, положення і тип замісників, циклічна або нециклічна природа ліганду та ін.

Ліганди, що містять амідні донорні групи, викликають особливий інтерес завдяки можливості порівняння властивостей міді(III) та нікелю(III) в однаковому координаційному оточенні. Однак роль структурних факторів ліганду для цього класу комплексів вивчена недостатньо. Це зв'язано з тим, що найбільш детально дослідженими сполуками цього типу є поліпептиди, побудовані з залишків α -амінокислот, які утворюють при координації однотипні структури з трьома 5-членними хелатними циклами. Відомості про редокс-властивості комплексів з амідвмісними лігандами відмінно від пептидів будови обмежені в основному тільки величинами редокс-потенціалів, які до того ж у деяких випадках викликають серйозні сумніви.

Таким чином, актуальність роботи обумовлена необхідністю систематичного вивчення редокс-властивостей комплексів міді та нікелю з амідвмісними лігандами, структура яких закономірно змінюється, для цілеспрямованого синтезу координаційних сполук з заданими властивостями, розробки шляхів стабілізації нетрадиційних ступенів окислення перехідних металів та керування редокс-процесами за їх участю.

Мета роботи. Метою даної роботи було встановлення факторів, що визначають термодинамічну та кінетичну стабільність комплексів міді(III) та нікелю(III), а також дослідження впливу структури ліганду на спектральні характеристики сполук цих металів в ступенях окислення +2 та +3 і кінетичні параметри редокс-процесів за їх участь.

Наукова новизна. Розроблені методи синтезу ряду нових сполук міді та нікелю з макроциклическими та нециклическими діоксотетраазалігандами і проведено систематичне дослідження спектральних характеристик цих комплексів в ступенях окислення +2 та +3.

Встановлені закономірності, що визначають зміну редокс-потенціалів пар $M^{III/II}$ в залежності від структурних параметрів лігандів, та фактори, що впливають на кінетичну стабільність сполук міді(III) і нікелю(III) в водних розчинах.

Показано, що механізм реакцій окислення комплексів міді(II) та нікелю(II) пероксодисульфат-іонами суттєво відрізняється у випадку міді він є зовнішньосферним, тоді як для нікелю – внутрішньосферним.

Встановлено, що реакційна здатність біядерних комплексів міді(II) по відношенню до кисню суттєво відрізняється від такої для їх моноядерних аналогів. Для біядерного комплексу нікелю(II) знайдено незвичайний перехід у твердому стані зі зміною спектральних та магнітних властивостей.

Практичне значення роботи. Встановлені в роботі фактори, що визначають стабільність комплексів міді та нікелю в ступені окислення +3 та кінетичні параметри реакцій за їх участь, дозволяють здійснювати цілеспрямований синтез сполук з заданими властивостями, які можуть бути використані як ефективні редокс-реагенти та редокс-каталізатори. Знайдений у даній роботі перехід, що викликається дегідратацією, у біядерному комплексі нікелю(II) із зміною спектральних та магнітних характеристик дозволяє використання цієї сполуки як робочого елемента сенсора на пари води.

Основні положення, що виносяться на захист:

1. Введення у молекулу ліганду депротонованих амідних груп замість амініних завжди приводить до значного збільшення термодинамічної стабільності комплексів міді(III) та нікелю(III), незважаючи на те, що така заміна у багатьох випадках мало впливає на спектральні характеристики комплексів цих металів в ступені окислення +2.
2. Термодинамічна стабілізація ступені окислення +3 по-різному залежить від будови ліганду у випадках міді та нікелю: величина ред-

окс-потенціалу $\text{Cu}^{\text{III/II}}_{\text{L}}$ визначається в першу чергу розміром порожнини ліганду, тоді як для комплексів нікелю характерна нерегулярна залежність $E_{1/2}$ від цього параметру.

3. Кінетична стабільність комплексів міді(III) та нікелю(III) в нейтральних водних розчинах корелює з величиною редокс-потенціалу, тоді як у кислому середовищі можливі значні відхилення від такої залежності, пов'язані з різною схильністю комплексів до утворення протонуваних форм.

4. Значні відмінності у швидкостях окислення комплексів міді(II) та нікелю(II) пероксодисульфат-іонами викликані різними механізмами реакцій. У випадку комплексів нікелю процес має внутрішньосферний характер, тоді як для міді характерний зовнішньосферний процес переносу електрону.

Апробація роботи. Матеріали роботи доповідалися на III Все-союзній конференції з хімії та біохімії макроциклічних сполук (Іваново, 1988), XVII Всесоюзній Чугаєвській нараді з хімії комплексних сполук (Мінськ, 1990), XV Міжнародному симпозіумі з хімії макроциклічних сполук (Одеса, 1990), X Всесоюзній нараді "Фізичні методи у координаційній хімії (Кишинів, 1990), конференції молодих вчених (1990) та конференціях-конкурсах (1989 та 1992) ІФХ АН України.

Публікації. По темі дисертації опубліковані 3 статті та тези 6 доповідей на міжнародних та всесоюзних конференціях.

Об'єм та структура роботи. Дисертаційна робота складається з вступу, огляду літератури, експериментальної частини, 3-х розділів обговорення результатів, висновків, списку літератури та 4-х доповнень. Робота викладена на 193 сторінках, ілюстрована 34 рисунками і 18 таблицями. Бібліографія - 142 найменування.

КОРОТКИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

В огляді літератури проаналізовані наявні дані про комплекси міді та нікелю в ступені окислення +3, переважно з азотемісними лігандами: поліазамакроциклами, поліпептидами та деякими іншими типами лігандів, що містять амідні групи. Основна увага приділена впливу будови ліганду на величини редокс-потенціалів пар $\text{M}^{\text{III/II}}_{\text{L}}$, кінетичну стабільність комплексів металів(III) та кінетичні параметри редокс-реакцій за участю сполук міді(II,III) та нікелю(II,III).

В експериментальній частині описані методики спектроскопічних (ЕСП, ІЧС, ЕПР, ^1H і ^{13}C ЯМР), електрохімічних (ЦВА) та кінетичних вимірювань, використаних у роботі. Викладені методи синтезу ліган-

дів $H_2L^1 - H_4L^{15}$ та відповідних комплексів міді(II) і нікелю(II) (Рис. 1), зокрема розроблені у даній роботі методики темплатного синтезу діоксотетраазамакроциклічних комплексів ML^{11} , CuL^{12} та NiL^{13} (сполуки NiL^2 , NiL^3 , ML^5 , NiL^6 , ML^8 , M_2L^{15} також були одержані вперше).

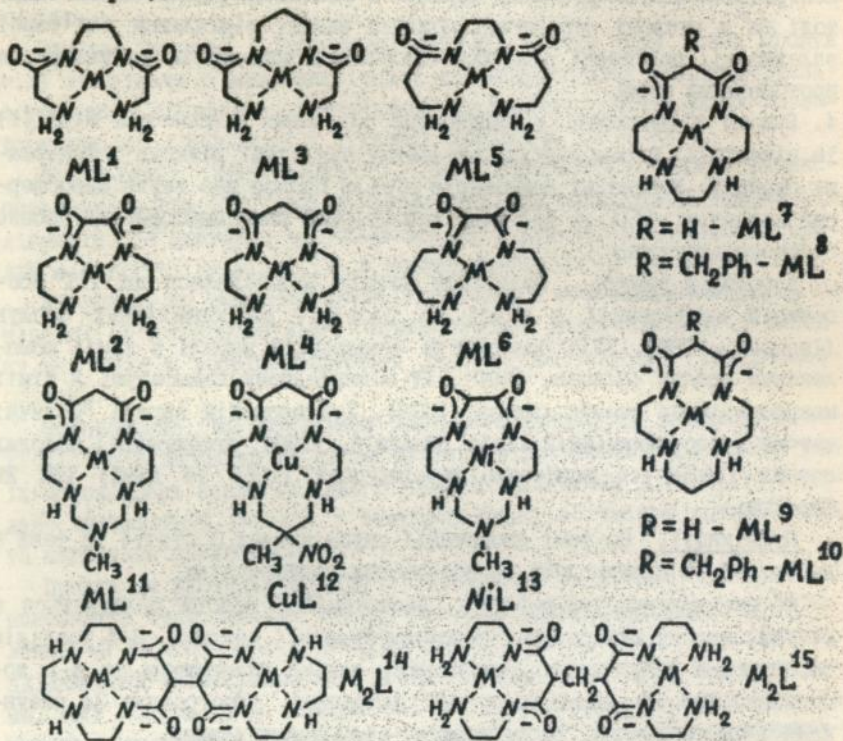


Рис. 1. Будова комплексів, що досліджувались.

Спектральні характеристики комплексів міді(II) та нікелю(II).

Комплекси нікелю(II) з усіма вивченими лігандами знаходяться у 4-координатній низькоспіновій формі, що підтверджується даними 1H і ^{13}C ЯМР, і в цьому відношенні нагадують комплекси з пептидами.

Аналогічна планарна координація ліганду в комплексах міді(II) підтверджується спектрами ЕПР, які є типовими для сильно аксіально подовжених тетрагонально-біпірамідальних хромофорів. Параметри спектрів ЕПР відносно слабо залежать від будови ліганду і для більшості сполук знаходяться в діапазоні: $g_{||} - 2,170-2,200$; $g_{\perp} -$

2,045-2,060; $\lambda_{||}^{Cu}$ - (210-230)·10⁻⁴ см⁻¹; α^2 (внесок $d_{x^2-y^2}$ орбітали міді у ВЗМО) - 0,80-0,85. Необхідно відмітити, що заміна аміногруп на амідні групи також мало впливає на величини цих параметрів.

ТАБЛИЦЯ 1

Електронні спектри поглинання^а комплексів $M^{II}L$ та редокс-потенціали^б $M^{III}/M^{II}L$ у водних розчинах.

	Комплекси міді		Комплекси нікелю	
	ν_{max} (с)	$E_{1/2}$ (ΔЕ)	ν_{max} (с)	$E_{1/2}$ (ΔЕ)
ML^1	19,1(174)	0,593 (78)	24,0(205)	0,622 (90)
ML^2	18,9(152)	0,492 (80)	24,0(190)	0,549 (83)
ML^3	19,3(60)	0,746 (78)	22,1(67)	0,647 (128)
ML^4	19,1(62)	0,738 (77)	22,0(72)	0,643 (87)
ML^5	18,5(96)	0,805 (128) ^В	21,2(103)	
ML^6	18,4(65)	0,760 (135) ^В	21,9(66)	0,557 (102)
ML^7	19,2(100)	0,599 (97)	24,0(79)	0,75 (150) ^В
ML^8	19,4(84)	0,600 (120)	23,8(60)	
ML^9	19,8(91)	0,682 (75)	21,7(74)	0,580 (93)
ML^{10}	20,2(64)	0,680 (90)	21,9(66)	
ML^{11}	19,7(75)	0,729 (80)	21,4(68)	0,623 (180)
ML^{12}	19,6(86)	0,822 (99)		
ML^{13}			25,3(179)	0,579 (93)
M_2L^{14}	18,0(150)	0,56 і 0,66	23,2(64)	0,75 (160) ^В
M_2L^{15}	18,7(66)	0,754 (57)	21,6(93)	0,582 і 0,728

^а ν_{max} , 10³ см⁻¹; ϵ , л·моль⁻¹см⁻¹. ^б $E_{1/2}$, В; відстань між піками ΔЕ, мВ; 20 °С; 0,1 моль/л NaClO₄; скловуглецевий електрод; швидкість розгортки потенціалу 50 мВ/с. ^В 500 мВ/с.

Електронні спектри поглинання (Табл. 1), в яких у видимій області як для CuL так і для NiL спостерігається одна смуга поглинання, що обумовлена d-d переходами (для комплексів нікелю у ряді випадків характерна значна асиметрія цієї смуги), добре узгоджується з планарною будовою цих сполук.

Порівняння приведених в Табл. 1 даних зі спектрами комплексів поліамінних аналогів вивчених лігандів показує, що тенденції в положенні ν_{max} в залежності від будови ліганду зберігаються при заміні аміногруп на амідні і в більшості випадків така заміна не приводить до підвищення енергії d-d переходів. Зокрема для комп-

лексів з нециклічними лігандами підвищення u_{\max} спостерігається тільки для L^1 та L^2 , які утворюють однотипну з пептидами структуру хелатних циклів (5,5,5). Таким чином, загальноприйняте в літературі більш високе положення в спектрохімічному ряду депротонованої амідної групи у порівнянні з аміногруповою є досить умовним.

Відзнакою комплексів нікелю(II) з амідмісними лігандами від поліамінних систем є також наявність в УФ області додаткових смуг поглинання, що можуть бути віднесеними до СІЗ з ліганду на метал-типу.

Редокс-потенціали пар $M^{III/II}L$.

Величини редокс-потенціалів (відносно насиченого каломельного електроду), що були виміряні з допомогою циклічної вольтамперометрії, приведені в Табл. 1. Всі вони суттєво нижчі, ніж величини $E_{1/2}$ для комплексів з поліамінними аналогами, що свідчить про те, що заміна аміногруп на депротоновані амідні групи приводить до термодинамічної стабілізації ступені окислення +3 у всіх без винятку випадках. Редокс-потенціали комплексів нікелю з лігандами L^7 та L^9 вимагають особливих коментарів, оскільки прийняті в літературі значення $E_{1/2}$ (відповідно 0,910 та 0,813 В) набагато вищі, ніж наші дані, і приводять до протилежного висновку. Нами було показано, що літературні дані є помилковими.

Відповідно до наявних рентгеноструктурних даних радіус іону міді(III) менший, ніж міді(II), тоді як у випадку нікелю(III) він дещо більший, ніж низькоспінового нікелю(II). З цієї точки зору можна було б очікувати протилежних тенденцій в зміні редокс-потенціалів в залежності від будови ліганду: збільшення $E_{1/2}$ $Cu^{III/II}L$ із збільшенням числа 6-членних хелатних циклів для нециклічних або розміру макроліцця для макроциклічних лігандів і зменшення в аналогічному ряду $E_{1/2}$ $Ni^{III/II}L$.

Дані для комплексів міді добре узгоджуються з таким припущенням, причому діапазон зміни $E_{1/2}$ в ряду $CuL^1 - CuL^6$ досягає 0,3 В, що є величиною такого ж порядку, як і ефект зміни розміру макроциклу, і свідчить про суттєве зменшення конформаційної гнучкості ліганду при заміні аміногруп на амідні (для нециклічних тетраамінів різниця в $E_{1/2}$ не перевищує 0,04 В). В той же час для комплексів нікелю спостерігається нерегулярна залежність $E_{1/2}$ від структурних параметрів ліганду і, таким чином, розмір порожнини ліганду, що є основним фактором у визначенні термодинамічної стабільності міді(III), є менш суттєвим для нікелю. Можливо це пояснюється різним характером редокс-активних орбіталей: у випадку міді це

$d_{x^2-y^2}$ орбіталь, спрямована на донорні атоми азоту, тоді як для нікелю - d_{xy} (або d_{z^2}), взаємодія якої з екваторіальним лігандом є значно слабшою.

Відносне положення атомів кисню ізольованих амідних груп (L^3 , L^4) мало впливає на величину $E_{1/2}$, в той же час наявність супротивного оксамідного фрагменту в молекулі ліганду (L^2 , L^6 , L^{13}) приводить до суттєвого зниження редокс-потенціалу комплексів як міді, так і нікелю.

Зниження $E_{1/2}$ пари $Ni^{III/II}L$ в 0,5 моль/л Na_2SO_4 у порівнянні з 0,1 моль/л $NaClO_4$ не перевищує 50 мВ, що набагато менше, ніж у випадку поліамінних лігандів (до 250 мВ), і свідчить про слабку взаємодію сульфат-аніонів з комплексами нікелю(III). Скоріш за все це може пояснюватись меншим зарядом комплексів нікелю(III) в першому випадку (+1) у порівнянні з другим (+3).

Як видно з Табл. 1, у випадку вивчених сполук відсутня характерна для пептидних комплексів кореляція між величиною редокс-потенціалу та енергією d-d переходу в $M^{II}L$, отже така залежність не має універсального характеру.

Спектральні характеристики комплексів міді(III) та нікелю(III).

Для одержання комплексів міді(III) і нікелю(III) у водних розчинах було використане окислення відповідних сполук $M^{II}L$ пероксодисульфатом калію. Електронні спектри поглинання комплексів міді(III) та нікелю(III) були записані в кислих розчинах, де комплекси $M^{II}L$ є нестабільними внаслідок швидкої дисоціації на іон металу та ліганд. За характером спектрів вивчені сполуки можна розподілити на три групи, що відповідають структурним типам лігандів: 1) комплекси з L^1 та L^3 , які містять аналогічні пептидним 5-членні хелатні цикли; 2) комплекси з лігандами L^2 , L^6 та L^{13} , що містять оксамідний фрагмент; 3) комплекси, що містять малонамідний фрагмент (Рис. 2).

Для перших двох типів сполук характерним є присутність чітко визначеної низькоенергетичної смуги поглинання, яка може бути віднесена до СІЗ з ліганду на метал π -типу, причому спостерігається тенденція до зростання енергії цієї смуги при зменшенні величини $E_{1/2} M^{III/II}L$. В той же час для комплексів третьої групи такі смуги відсутні і, імовірно, перекриваються більш інтенсивними високоенергетичними СІЗ σ -типу.

Значні відмінності спектрів поглинання комплексів з ізомерними лігандами L^3 та L^4 є хорошим ілюстрацією високої чутливості електронних спектрів сполук металів(III) до будови ліганду, особливо

враховуючи те, що величини $E_{1/2}$ та спектри $M^{II}L$ цих комплексів дуже близькі (див. Табл. 1).

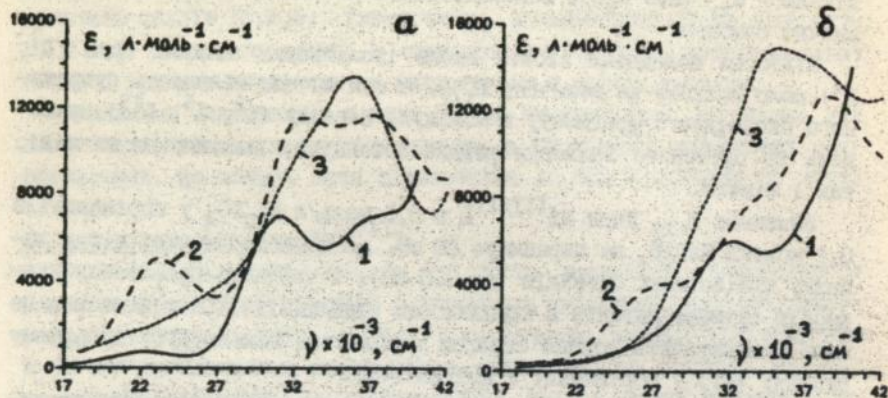


Рис. 2. Електронні спектри поглинання комплексів міді(III) (а) та нікелю(III) (б) з лігандами L^2 (1), L^3 (2) та L^4 (3).

Комплекси нікелю(III) (д) були досліджені також методом ЕПР. Для всіх цих сполук $g_{\perp} > g_{\parallel}$, що відповідає локалізації неспареного електрону на d_{z^2} орбіталі. Величини g -факторів у нейтральних водних розчинах мало залежать від будови ліганду ($g_{\parallel} - 2,008-2,023$; $g_{\perp} - 2,246-2,270$) і в цьому відношенні спектри ЕПР суттєво відрізняються від електронних.

Координовані амідні групи можуть протонуватись в кислих розчинах по атомах кисню, що приводить до ослаблення зв'язку метал-азот (на відміну від $M^{II}L$ комплекси $M^{III}L$ не дисоціюють у кислотах). В спектрах ЕПР це проявляється у значному зменшенні величин g_{\perp} , наприклад для $Ni^{III}L^4$ вони дорівнюють 2,269, 2,239 та 2,221 відповідно у нейтральному розчині, 0,1 моль/л $HClO_4$ та 1 моль/л H_2SO_4 . Найбільш суттєві зміни в електронних спектрах в кислому середовищі спостерігаються для комплексу $Ni^{III}L^3$, для якого у 2 моль/л H_2SO_4 практично повністю зникає СВЗ κ -типу, що свідчить про протонування обох амідних груп.

Кінетична стабільність комплексів міді(III) та нікелю(III).

Руйнування сполук міді(III) та нікелю(III) було досліджено в нейтральних та кислих водних розчинах. Оскільки, як було встановлено, компоненти буферних сумішей (наприклад, фосфатного буферу) дуже ефективно каталізують редокс-розпад цих сполук, для підтримки постійної величини рН у нейтральних розчинах було використано над-

лишок $M^{II}L$, що, однак, приводить до суттєвих відмінностей у величинах рН. Константи швидкості руйнування першого порядку, що спостерігаються (k_p), разом з ефективними активаційними параметрами процесів приведені в Табл. 2.

ТАБЛИЦЯ 2

Кінетичні параметри^a реакцій руйнування комплексів міді(III) та нікелю(III) в нейтральному середовищі (0,1 моль/л $NaClO_4$; 25 °C).

	Комплекси міді				Комплекси нікелю			
	pH	k_p	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger	pH	k_p	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger
ML^1	8,0	$7,8 \cdot 10^{-4}$	56	-117	8,4	$2,6 \cdot 10^{-2}$	77	-16
ML^2	8,3	$1,8 \cdot 10^{-4}$	71	-80	8,0	$1,5 \cdot 10^{-4}$	92	-10
ML^3	6,7	$> 2 \cdot 10^{-3}$			7,8	$4,0 \cdot 10^{-2}$	55	-86
ML^4	7,1	$> 4 \cdot 10^{-3}$			8,2	$5,6 \cdot 10^{-2}$	45	-119
ML^6					8,5	$3,2 \cdot 10^{-3}$	63	-80
ML^7	5,0	$1,6 \cdot 10^{-4}$	60	-117		> 10		
ML^8	5,0	$7,3 \cdot 10^{-5}$	55	-139		> 10		
ML^9	5,0	$2,1 \cdot 10^{-4}$	61	-111	5,7	$4,5 \cdot 10^{-3}$	65	-73
ML^{10}	5,0	$3,1 \cdot 10^{-4}$	55	-127	5,7	$5,4 \cdot 10^{-3}$	46	-132
ML^{11}	6,3	$> 6 \cdot 10^{-3}$			6,2	$6,6 \cdot 10^{-3}$	59	-90
ML^{13}					5,3	$4,0 \cdot 10^{-5}$	107	+31
M_2L^{15}					8,5	$7,1 \cdot 10^{-3}$	45	-135

^a k_p , s^{-1} ; ΔH^\ddagger , кДж/моль; ΔS^\ddagger , Дж/К·моль.

Порівняння цих даних з величинами редокс-потенціалів (Табл. 1) свідчить, що швидкість редокс-розпаду як у випадку міді, так і у випадку нікелю, проявляє тенденцію до зростання із зростанням $E_{1/2}$, тобто кінетична стабільність для даних систем корелює з термодинамічною. При цьому для комплексів нікелю характерна суттєво сильніша залежність константи швидкості від величини редокс-потенціалу. Загалом важко встановити певну систему у зміні активаційних параметрів вивчених процесів. Найбільш явно вирізняються з загального ряду комплекси нікелю з лігандами L^1 , L^2 та L^{13} , що мають малий розмір порожнини, і для яких характерні суттєво більш позитивні величини ΔH^\ddagger та ΔS^\ddagger .

Продуктами редокс-руйнування є, імовірно, комплекси металів(II) з окисленими лігандами, що містять азометинові зв'язки. У випадку NiL^7 та NiL^9 це було доведено методом ЯМР.

В кислому середовищі відбувається утворення протонованих форм $M^{III}LH_n$, відмінних за своєю кінетичною стабільністю, і константа швидкості руйнування, що спостерігається, має відобразити ці процеси.

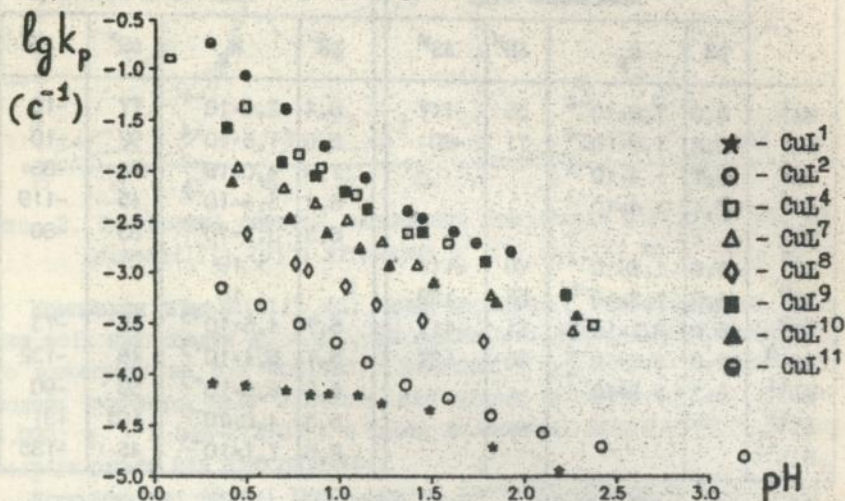
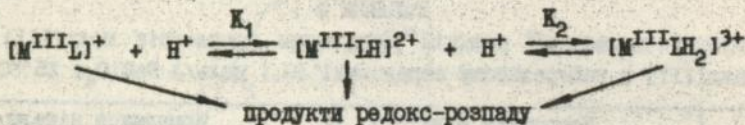


Рис. 3. Руйнування комплексів міді(III) в кислому середовищі ($HClO_4$).

На Рис. 3 приведені залежності констант швидкості розпаду комплексів міді(III) від pH у кислих розчинах. Їх характер (в координатах $lg k_p - pH$) суттєво відрізняється для комплексу з L^1 , близького за будовою до пептидів, та для інших сполук. У першому випадку він добре узгоджується з типовою для пептидних комплексів величиною $pK_1 \approx 2$, і область плато мабуть відповідає руйнуванню $[Cu^{III}LH]^2+$. Для інших сполук, на нашу думку, в даній області pH відбувається приєднання другого протону (K_2). Величина ж pK_1 для цих систем мабуть суттєво вища за 2, що може пояснюватись тим, що обидва атоми кисню, які несуть негативний заряд, розміщені в одному хелатному циклі.

Порядок кінетичної стабільності $Cu^{III}L$ в залежності від будови ліганду в кислих розчинах відрізняється від нейтральних, однак у

цілому зберігається тенденція до збільшення k_p із зростанням редокс-потенціалу пари $\text{Cu}^{\text{III}}/\text{L}$.

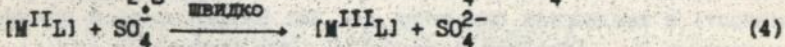
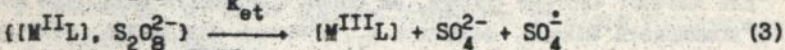
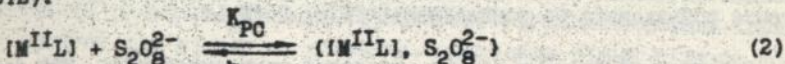
Руйнування комплексів нікелю(III) було досліджено в більш кислих розчинах (до 2 моль/л HClO_4 та H_2SO_4), що викликано їх більшою кінетичною стабільністю, і зміна k_p у цих умовах скоріше всього відображає приєднання другого протону з утворенням $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{L})]^{3+}$. Для більшості комплексів (за винятком $\text{Ni}^{\text{III}}\text{L}^4$ та $\text{Ni}^{\text{III}}\text{L}^6$) спостерігалось лінійне збільшення швидкості руйнування із збільшенням концентрації HClO_4 , що свідчить про низькі значення pK_a . Порядок кінетичної стабільності в цих умовах: NiL^4 ($4,94 \cdot 10^{-3}$) < NiL^{11} ($1,88 \cdot 10^{-4}$) < NiL^{10} ($1,45 \cdot 10^{-4}$) < NiL^6 ($1,34 \cdot 10^{-4}$) < NiL^1 ($3,59 \cdot 10^{-5}$) < NiL^9 ($2,20 \cdot 10^{-5}$) < NiL^3 ($1,79 \cdot 10^{-5}$) \approx NiL^{13} (в дужках приведені значення k_p (с^{-1}) в 1 моль/л HClO_4) досить суттєво відрізняється від нейтральних розчинів, хоча найбільш стабільні комплекси з L^6 , L^9 та L^{13} залишаються такими і в кислому середовищі. В той же час в H_2SO_4 в багатьох випадках спостерігаються відхилення від лінійності, особливо значні для $\text{Ni}^{\text{III}}\text{L}^3$, для якого залежність k_p від $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ виходить на плато, причому швидкість руйнування у сірчаній кислоті стає меншою, ніж у хлорній. Це свідчить про можливість стабілізації двічі протонованої форми $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{L})]^{3+}$ сульфат-аніонами, як це спостерігалось у випадку поліамінних комплексів.

Окислення комплексів міді(II) та нікелю(II) іонами $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

Процес окислення комплексів $\text{M}^{\text{II}}\text{L}$ пероксодисульфат-іонами в усіх випадках відповідає кінетичному рівнянню (1).

$$d(\text{M}^{\text{III}}\text{L})/dt = k_{12} \cdot [\text{M}^{\text{II}}\text{L}] \cdot [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] \quad (1)$$

Одержані значення констант швидкості k_{12} та активаційних параметрів приведені в Табл. 3. Найбільш суттєвою відмінністю між сполуками міді та нікелю є значно більш високі (до 2000 разів) швидкості окислення комплексів нікелю. Варіювання структури ліганду в обох випадках також приводить до значних змін k_{12} (більш ніж у 50 разів).



Щоб з'ясувати можливі причини відмінностей в величинах k_{12} , кінетичні параметри були проаналізовані з застосуванням теоретичних підходів, що описують процеси переносу електрону (теорія Маркуса,

Рис. 4). При цьому використовувалась звичайна для реакцій окислення пероксодисульфат-іонами схема процесу (2-4), швидкістьлімітуючою стадією якої є одноелектронне відновлення іону $S_2O_8^{2-}$. Для нього були взяті такі літературні оцінки параметрів пари $S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$, $SO_4^{\cdot -}$: $E^0 \approx 1,15$ В, константа швидкості самообміну електрону, $k_{22} \approx 10^{-18}$ л·моль⁻¹с⁻¹. Одержані значення ефективних констант швидкості самообміну (k_{11}) редокс-пар $M^{III/II}_L$ також приведені в Табл. 3.

ТАБЛИЦЯ 3

Кінетичні параметри^a реакцій окислення комплексів міді(II) та нікелю(II) пероксодисульфат-іонами (25 °С; 0,1 моль/л $NaClO_4$).

	Комплекси міді				Комплекси нікелю			
	k_{12}	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger	k_{11}	k_{12}	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger	k_{11}
ML ¹	$8,6 \cdot 10^{-2}$	49	-102	$6,5 \cdot 10^2$	87	29	-110	$2,5 \cdot 10^9$
ML ²	$7,0 \cdot 10^{-1}$	42	-108	$1,5 \cdot 10^3$	160	23	-124	$7,4 \cdot 10^8$
ML ³	$2,6 \cdot 10^{-2}$	53	-98	$1,2 \cdot 10^4$	56	18	-150	$2,3 \cdot 10^9$
ML ⁴	$3,3 \cdot 10^{-2}$	53	-93	$1,4 \cdot 10^4$	30	26	-131	$5,7 \cdot 10^8$
ML ⁶					84	23	-132	$2,5 \cdot 10^8$
ML ⁷	$1,0 \cdot 10^{-1}$	52	-88	$1,1 \cdot 10^3$	13	32	-111	$2,0 \cdot 10^9$
ML ⁸	$5,9 \cdot 10^{-2}$	57	-77	$3,9 \cdot 10^2$	1,7	41	-104	
ML ⁹	$2,3 \cdot 10^{-1}$	40	-122	$1,1 \cdot 10^5$	8,1	25	-142	$4,7 \cdot 10^6$
ML ¹⁰	$3,4 \cdot 10^{-1}$	43	-108	$2,2 \cdot 10^5$	2,9	32	-130	
ML ¹¹	$1,5 \cdot 10^{-2}$	55	-95	$2,3 \cdot 10^3$	3,3	24	-155	$3,1 \cdot 10^6$
ML ¹³					18	32	-113	$2,3 \cdot 10^7$
M_2L^{14} б					2,9	38	-102	
M_2L^{15} б					11	22	-146	

^a k_{12} і k_{11} , л·моль⁻¹с⁻¹; ΔH^\ddagger , кДж/моль; ΔS^\ddagger , Дж/К·моль. ^б константа розрахована на концентрацію $[M] = 2 [M_2L]$.

Для значної частини сполук, як серед комплексів міді, так і серед комплексів нікелю, величини k_{11} близькі між собою, отже відмінності в швидкостях окислення для них визначаються в основному значеннями $E_{1/2}$. Середня величина k_{11} для комплексів міді $\approx 10^3$ л·моль⁻¹с⁻¹ задовільно узгоджується з літературними даними для поріднених систем ($\approx 10^4$ л·моль⁻¹с⁻¹) і свідчить на користь можливості застосування теорії Маркуса та зовнішньосферного характеру процесу. В той же час для комплексів нікелю величини k_{11} мають по-

рядок 10^9 л·моль $^{-1}$ с $^{-1}$, що набагато більше літературних значень ($\approx 10^4$ л·моль $^{-1}$ с $^{-1}$). Такі високі значення k_{11} можуть свідчити про внутрішньосферний характер реакції. Це дозволяє зробити висновок про те, що окислення пероксодисульфат-іонами комплексів міді та нікелю відбувається істотно відмінним чином.

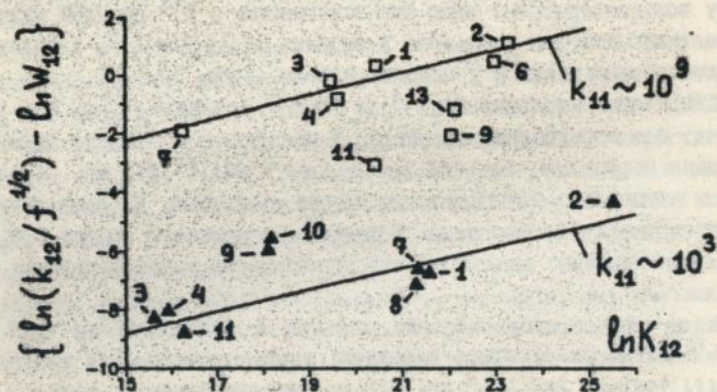


Рис. 4. Залежність $\{\ln(k_{12}/f^{1/2}) - \ln W_{12}\}$ від $\ln K_{12}$ для реакцій окислення комплексів міді(II) (\blacktriangle) та нікелю(II) (\square) пероксодисульфат-іонами.

З внутрішньосферним характером процесу пов'язані, мабуть, і дуже низькі значення ентальпії активації у випадку окислення комплексів нікелю. Відмінності між сполуками міді та нікелю у величинах ΔS^\ddagger на нашу думку обумовлені двома факторами. По-перше, окислення комплексів нікелю(II) супроводжується координацією двох молекул води, тоді як міді(II) - їх відщепленням (це надійно встановлено для пептидних комплексів), і дуже ймовірно, що це частково реалізується в перехідному стані, приводячи до більш негативних величин ΔS^\ddagger у першому випадку. Крім того, внутрішньосферний характер процесу для нікелю є, очевидно, наслідком більш тісного контакту реагентів, що також повинно приводити до більш упорядкованого перехідного стану.

Деякі особливості поведінки біядерних комплексів.

В електронних спектрах поглинання усіх вивчених біядерних сполук спостерігаються більш низькі у порівнянні з моноядерними аналогами енергії d-d переходів (Табл.1).

Спектр ЕПР Cu_2L^{14} містить більше число компонент $g_{||}$ з величи-

нов A_{Cu} майже вдвічі меншою, ніж для CuL^7 , що свідчить про наявність взаємодії мідь-мідь. В той же час, в комплексі з L^{15} , в якому дві суб'єдиниці розділені метиленовою групою, така взаємодія відсутня.

Перехід від L^{14} до L^{15} приводить також до суттєвої зміни характеру вольтамперограм: якщо для комплексів з L^{14} процеси окислення металічних центрів розділені у випадку міді, для L^{15} , навпаки, цей ефект спостерігається у випадку нікелю (Табл. 1).

Швидкість окислення Ni_2L^{14} та Ni_2L^{15} іонами $S_2O_8^{2-}$ в 3 - 4 рази нижча, ніж моноядерних аналогів. У випадку міді вона не була встановлена через дуже низький вихід сполук міді(III), що, вірогідно, також обумовлено зменшенням швидкості окислення. На нашу думку, це може свідчити, що окислення біядерних комплексів іонами $S_2O_8^{2-}$, як і їх моноядерних аналогів, відбувається за одноелектронним механізмом.

В зв'язку з цим особливо цікавим є той факт, що Cu_2L^{14} та Cu_2L^{15} легко окислюються в розчині киснем повітря (за час порядку доби), тоді як для CuL^4 та CuL^7 жодних спектральних змін не спостерігається протягом місяців. Враховуючи редокс-потенціали сполук можна стверджувати, що, у всякому випадку для комплексу Cu_2L^{15} , це обумовлено виключно кінетичними причинами.

Дегідратація комплексу $Ni_2L^{15} \cdot 4H_2O$ (термічна або у вакуумі) приводить до зміни кольору сполуки від жовтого до червоного (ν_{max} 21,6 та $20 \cdot 10^3$ cm^{-1}) та викликає появу парамагнетизму з величиною $\mu_{eff} = 0,61$ МБ при 298 К. В той же час при дегідратації моноядерного комплексу $NiL^4 \cdot 3H_2O$ подібні ефекти не спостерігаються.

ВИСНОВКИ

1. Синтезований ряд нових нециклічних та макроциклічних комплексів міді(II) та нікелю(II) з лігандами, що містять дві амідні та дві амініні донорні групи. Вперше показана можливість використання теплових реакцій для синтезу діоксотетраазамакроциклічних комплексів.
2. Встановлено, що всупереч деяким наявним в літературі даним, заміна аміногруп ліганду на депротоновані амідні донорні групи у всіх вивчених системах приводить до термодинамічної стабілізації комплексів міді(III) та нікелю(III). В той же час прийняте в літературі більш високе положення в спектрохімічному ряду амідної групи у порівнянні з аміногруповою є умовним, і збільшення енергії d-d переходів спостерігається тільки у випадку лігандів, що утворюють, подібно до пептидів, систему з трьох 5-члених хелатних циклів.

3. Знайдено, що наявність в молекулі нециклічного ліганду депротонуваних амідних груп приводить до зменшення конформаційної гнучкості даних сполук у порівнянні з поліамінними аналогами, так що за своїми властивостями ці комплекси нагадують макроциклічні сполуки. Внаслідок цього для даного типу лігандів циклічна будова не є необхідною умовою стабілізації високих ступенів окислення міді та нікелю.

4. Показано, що при однаковому складі хромофору основним фактором, що визначає величину редокс-потенціалу $\text{Cu}^{\text{III}/\text{II}}_{\text{L}}$, є розмір макроцикла або розмір хелатних циклів (для нециклічних сполук). В той же час для комплексів нікелю характерна значно менша і нерегулярна залежність $E_{1/2} \text{Ni}^{\text{III}/\text{II}}_{\text{L}}$ від цих параметрів. Комбінація даних ефектів приводить до зміни порядку відносної термодинамічної стабільності сполук міді(III) та нікелю(III) при переході до лігандів з малим розміром порожнини.

5. Знайдено, що структурні характеристики лігандів, які мало впливають на спектри комплексів металів(II) та величини редокс-потенціалів, можуть приводити до дуже суттєвих змін характеру електронних спектрів поглинання сполук міді(III) та нікелю(III).

6. Встановлено, що кінетична стабільність сполук міді(III) та нікелю(III) у нейтральному середовищі в цілому корелює з термодинамічною, причому для комплексів нікелю характерна більша чутливість швидкості руйнування до величини редокс-потенціалу. Редокс-розпад у кислому середовищі включає протонування атомів кисню амідних груп і, у зв'язку з цим, відмінності у стабільності можуть визначатися не тільки величиною $E_{1/2}$, але і константою протонування. У сильнокислому середовищі можлива стабілізація протонуваних форм комплексів нікелю(III) сульфат-аніонами.

7. Показано, що більш висока швидкість окислення пероксодисульфат-іонами комплексів нікелю(II) у порівнянні з комплексами міді(II) обумовлена відмінними механізмами процесу окислення, який у випадку міді ближче до зовнішньосферного, а у випадку нікелю - до внутрішньосферного. За деякими винятками, в обох випадках спостерігається кореляція між константами швидкості та величинами вільної енергії реакції.

8. Знайдено, що біядерна будова комплексів може приводити до помітних відмінностей їх властивостей від моноядерних аналогів: встановлено значне збільшення швидкості взаємодії біядерних комплексів міді(II) з киснем, знайдено незвичайний перехід у твердому стані, що викликається дегідратацією біядерного комплексу ніке-

лю(II), із зміненням спектральних та магнітних властивостей.

9. Одержані результати можуть бути використані для розробки чутливих елементів сенсорів на пари води.

ПУБЛІКАЦІЇ ПО ТЕМІ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Lampeka Ya.D., Gavrish S.P. The effect of ligand structure on spectral characteristics and kinetics of redox reactions of copper(II) and copper(III) complexes with macrocyclic ligands containing amide groups // *J. Coord. Chem.*-1990.-V.21, N 4.-P.351-362.
2. Гавриш С.П., Лампека Я.Д. Особливості кінетики редокс-реакцій комплексів міді(II,III) та нікелю(II,III) з лігандами, що містять амідні групи // *Допов. АН УРСР. Сер. Б.*-1990.-N 9.-С.36-39.
3. Gavrish S.P., Lampeka Ya.D. Spectral characteristics and kinetic features of redox reactions of nickel(II) and nickel(III) complexes with dioxotetraaza macrocyclic ligands // *J. Coord. Chem.*-1991.-V.24, N 4.-P.351-362.
4. Лампека Я.Д., Гавриш С.П. Окислительно-восстановительные свойства комплексов меди и никеля с тетраазамакроциклическими лигандами, содержащими пептидные группировки // *Тез. докл. III Всесоюз. конф. по химии и биохимии макроциклич. соед.*-Иваново, 1988.-Ч.1.-С.75.
5. Lampeka Ya.D., Rosokha S.V., Gavrish S.P. The kinetic features of redox reactions of tetraazamacrocyclic nickel and copper complexes // *Abstr. Pap. 13 Int. Symp. on Macrocyclic Chem.*-Hamburg, 1988.-P.364-365.
6. Lampeka Ya.D., Gavrish S.P. Nickel(II) and nickel(III) complexes with tetraaza ligands containing amide groups // *Abstr. Pap. XXVIII Int. Conf. on Coord. Chem.*-Gera, 1990.-P.115.
7. Гавриш С.П., Лампека Я.Д. Комплексы никеля(II,III) с тетрааза-лигандами, содержащими амидные группы // *Тез. докл. XVII Всесоюз. Чугаевского совещ. по химии комплексн. соед.*-Минск, 1990.-Ч.4.-С.619.
8. Lampeka Ya.D., Gavrish S.P. Spectral characteristics and kinetic parameters of redox reactions of macrocyclic nickel(II,III) and copper(II,III) complexes with ligands containing amide groups // *Abstr. Pap. 15 Int. Symp. on Macrocyclic Chem.*-Odessa, 1990.-P.178.
9. Лампека Я.Д., Гавриш С.П. Применение ЭПР и ЯМР спектроскопии для изучения строения полихелатных соединений никеля(III) и продуктов их внутрикомплексного восстановления // *Тез. докл. X Всесоюз. совещ. "Физ. методы в коорд. химии"*.-Киев, 1990.-С.131.

Підписано до друку 8.04.93. Формат 60x84 1/16. Офсетний друк.
Ум. друк. арк. 0,93. Тираж 70 прим. Зам. 833в.

ВПШ корпорації УкрНТІ, 252171 Київ, вул. Горького, 180.

115081

AB 27.361