

ТЕОРЕТИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОСТОРОВОЇ БУДОВИ ТА ОСНОВНОСТІ ТРИС-(β -АМІНОЕТИЛАТА) КОБАЛЬТУ(III)

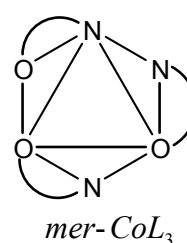
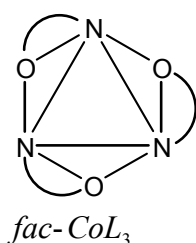
¹Качоровська О.П., ²Гребенюк А.Г., ³Трачевський В.В.

¹Національний технічний університет України «КПІ», o_mur@ukr.net,

²Інститут хімії поверхні імені О.О. Чуйка НАН України, grebenyuk_ag@ukr.net

³Технічний Центр НАН України, trachev@imp.kiev.ua,

Внутрішньокмплексні (ВКС) ізомерні трис-(β -аміноетилати) кобальту(III) (CoL_3) (L - $NH_2C_2H_4O^-$), *mer*- і *fac*-конфігурації, просторова будова яких доведена спектральними методами (ІЧ, ЕСП і ЯМР) [1,2] і підтверджена даними РСТА [3,4], мають симетрію координаційного поліедра близьку до C_2 (*mer*- $[CoL_3]$) або C_3 (*fac*- $[CoL_3]$) і різняться взаємним розташуванням атомів кисню та азоту координованих β -аміноетилат-іонів.



Нееквівалентність координованих лігандів в *mer*- CoL_3 дає можливість отримати продукти послідовного протонування цього ВКС. Так, експериментально встановлено [5], що при взаємодії з кислотами *mer*-трис-(β -аміноетилат) кобальту(III) поступово перетворюється в CoL_3H^+ , $CoL_3H_2^{2+}$, $CoL_3H_3^{3+}$, у той час, як *fac*- CoL_3 – в димер $fac\{-H_3[CoL_3]_2\}^{3+}$ та при надлишку кислоти - в $fac-CoL_3H_3^{3+}$, при цьому зберігається асиметрія координаційної сфери в усіх протонуваних формах *mer*-ізомеру, *fac*-форма за тих самих умов остається симетричною.

Встановлення зв'язку між просторовою будовою та властивостями координаційних сполук, а також відносна енергетична стабільність комплексів може бути достатньо надійно оцінена шляхом теоретичного моделювання, зокрема, методами квантової хімії.

Метою нашого дослідження є теоретична оцінка геометричних параметрів та енергії утворення димерних форм комплексу $Co(III)$ з β -аміноетанолом, які містять протони або іони гідроксонію, молекули води та перхлорат-іони. Такі структури можна розглядати як моделі водних розчинів комплексу, оскільки з експерименту відомо, що вони виявляють основні властивості.

Всі розрахунки виконано обмеженим методом Хартрі-Фока-Рутана з використанням базисного набору SBKJС. Термодинамічні характеристики обчислено в гармонічному наближенні жорсткого ротатора з масштабуючим множником 0,89 при нормальному атмосферному тиску. Для розрахунків використано програмний комплекс GAMESS для MS Windows (версія 6.4).

Комплекс, що містить лише 3 протони в газовій фазі, є стабільний в умовах оптимізації геометрії (симетрія D_{3h}); протони розміщуються на однакових відстанях (120,8 пм) від атомів кисню, а кут $O...H...O$ дорівнює $171,5^\circ$ (рис.1a). Однак, спроба розмістити навколо цього комплексу три хлорат-іони та достатньо велику кількість молекул води (до 24) призводила до того, що структура руйнувалась, причому один з протонів ковалентно приєднувався до одного з комплексів, а решта – до іншого.

Комплекс, що містить три гідроксоній-іони (рис.1b), залишається стабільним не лише в газовій фазі (відстань $H...O$ всередині іонів гідроксонію 119,6 пм, а довжина зв'язку з

атомом кисню комплексу 121,5 пм), де зберігає симетрію D_{3h} , але і в оточенні 9 молекул води та трьох перхлорат-аніонів (рис.1с), де відбувається лише скручування структури навколо вісі третього порядку (іони гідроксонію стають більш локалізованими – відстані відповідно 104,4 та 141,8 пм), що призводить до симетрії комплексу S_6 .

Утворена сполука, як видно, має високу симетрію; атоми кобальту еквівалентні, що підтверджується спектрами ЯМР на ядрах ^{59}Co , де спостерігається одиночна лінія з $\delta=10213$ м.д.

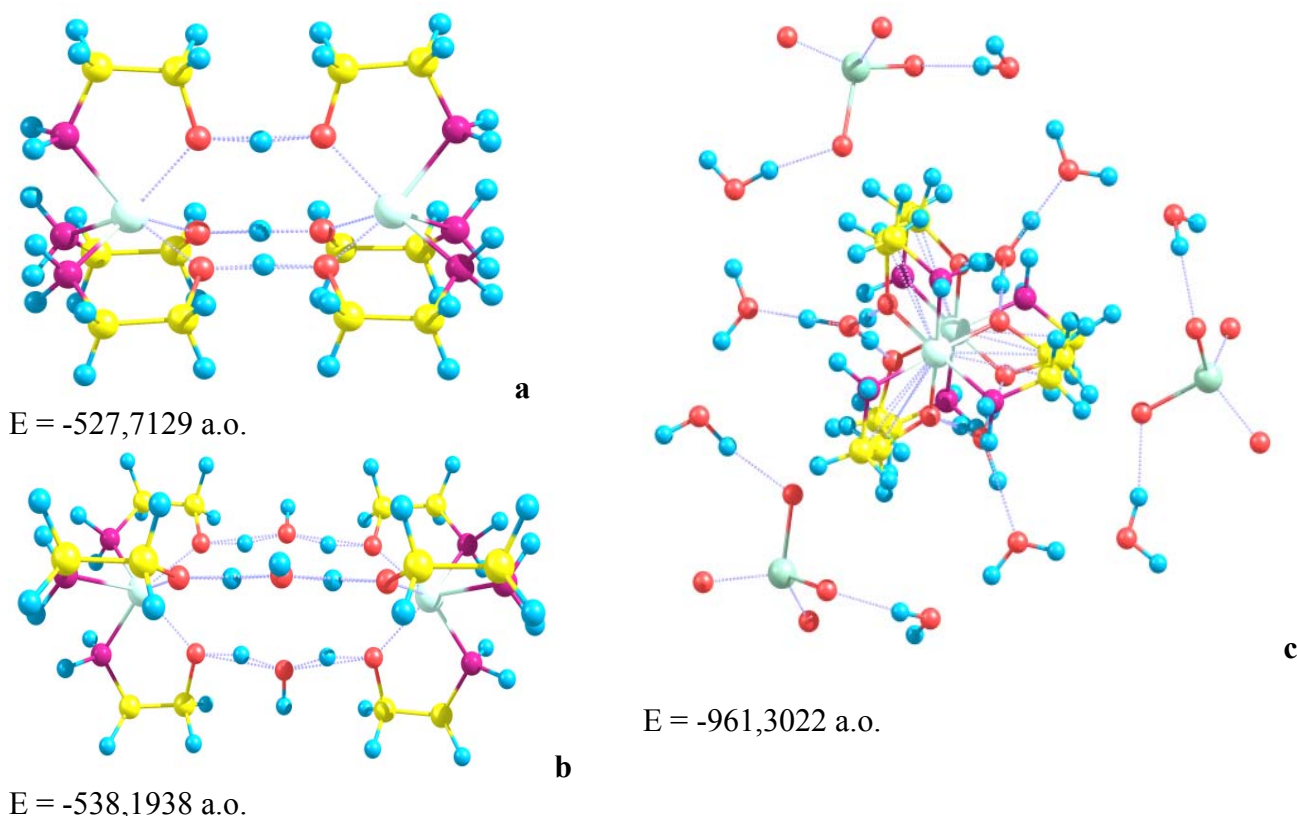


Рис. 1 – П роторова будова та енергії утворення димера $\{H_3[CoL_3]_2\}^{3+}$.

З одержаних результатів можна зробити висновок, що структурно обумовлені основні властивості *fac*-трис-(β -аміноетилата) кобальту(III) в водних розчинах обумовлені формуванням димера $\{H_3[CoL_3]_2\}^{3+}$, у якому мономери об'єднані іонами гідроксонію, які нейтралізуються перхлорат-аніонами опосередковано через молекули води.

1. Удовенко В.В., Степаненко О.Н. //Журн. неорган. химии. –1969. – 14, №6. – С. 1581-1585.
2. Степаненко О.Н., Трачевский В.В., Качоровская О.П. //Координац. химия. – 2001. – 27, №3.- С. 193-197.
3. Гуля А.П., Кокунов Ю.В., Шова С.Г и др. // Докл. АН СССР. – 1989. – 305, №9. – С. 627- 631.
4. Потаскалов В.А., Рейтер Л.Г., Потаскалова Н.И. и др. Строение и реакционная способность изомеров (трис-аминоэтилата) кобальта(III) // XVI Українська конф. з неорг. хімії 2004. Тези доповідей.
5. Удовенко В.В., Степаненко О.Н. Ерошок Б.Г. // Журн. неорган. химии.- 1975.- 20, №1.- С.243-246.