

10. Самарский А. А., Николаев Е. С. Методы решения сеточных уравнений // Главная редакция физикохимической литературы изд-ва «Наука», М., 1978.-592с/
11. Barbosa P.C., Silva M.M., Smith M.J., Gonçalves A., Fortunato E. Studies of solid-state electrochromic devices based on PEO/siliceous hybrids doped with lithium perchlorate // Electrochim. Acta.-2007.-Vol.52.-P.2938-2943.
12. Natesan B., Karan N.K., Rivera M.B., Aliev F.M., Katiyar R.S. Segmental relaxation and ion transport in polymer electrolyte films by dielectric spectroscopy //J. of Non-Crystalline Solids.- 2006.-Vol.352.-P.5205-5209.
13. Pas S.J., Radha D. Banhatti, Funke K. Conductivity spectra and ion dynamics of a salt-in-polymer electrolyte //Solid State Ionics/-2006.-Vol.177.-P.3135-3139.

УДК 544.431+546.733

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ
РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ
ТРИС-(β-АМИНОЭТИЛАТОВ) КОБАЛЬТА(III) И ХРОМА(III)**

¹Качоровская О.П., Шульженко Е.А., ²Трачевский В.В., ³Гребенюк А.Г.

**КВАНТОВО-ХІМІЧНА ІНТЕРПРЕТАЦІЯ РЕАКЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ
ТРИС-(β-АМІНОЕТИЛАТІВ) КОБАЛЬТУ(III) ТА ХРОМУ(III)**

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

**QUANTUM-CHEMICAL INTERPRETATION OF THE REACTIVITY
OF TRIS-(β-AMINOETHYLATES) COBALT(III) AND CHROMIUM(III)**

¹Kachorovskaya O., Shulgenko E., ²Trachevskii V., ³Grebenuk A.

¹Национальный технический университет Украины «КПИ», Киев
[o_mur@ukr.net](mailto:omur@ukr.net)

²Технический Центр НАН Украины, Киев
trachev@imp.kiev.ua,

³Институт химии поверхности имени А.А. Чуйко НАН України, Киев
grebenyuk_ag@ukr.net

Методами квантової хімії проведено моделювання і розрахунок просторової будови, геометричних параметрів і енергетичних характеристик ізомерних форм ВКС [MeEt₃] (Me – Co(III); Cr(III)), а також їх протонізованих форм. Виявлено і об'явлено принципово розрізняюче поведіння ВКС [CoEt₃] і [CrEt₃] в водних розчинах.

Ключевые слова: кобальт, хром, аміноетилати, кінетика, ізомеризація, структура, квантово-хімічні розрахунки

Методами квантової хімії проведено моделювання і розрахунок просторової будови, геометричних параметрів і енергетичних характеристик ізомерних форм

ВКС $[MeEtm_3]$ ($Me - Co(III); Cr(III)$), а також їх протонованих форм. Виявлена і пояснена принципова відмінність властивостей ВКС $[CoEtm_3]$ та $[CrEtm_3]$ у водних розчинах.

Ключові слова: кобальт, хром, аміноетилати, кінетика, ізомеризація, структура, квантово-хімічні розрахунки.

The design and calculation of the spatial structure, geometrical parameters and energy characteristics of chelate compounds isomer forms $[MeEtm_3]$ ($Me - Co(III); Cr(III)$), and also their protonated forms is performed by methods of the quantum chemistry. The behaviour of chelate compounds $[CoEtm_3]$ and $[CrEtm_3]$, that fundamentally differs in aqueous solution, was identified and explained.

Keywords: cobalt, chrome, aminoethylates, kinetic, isomerization, structure, quantum-chemical computations

В настоящее время накопилось достаточно много теоретических и экспериментальных данных о физико-химических свойствах, составе и структурных особенностях комплексов переходных металлов. Координационные соединения d-металлов с O,N-содержащими лигандами, к которым относят β-аминоэтанол, представляют теоретический и практический интерес, что связано с их способностью менять дентатность и образовывать моноядерные и полиядерные комплексы в зависимости от условий проведения реакций.

Внутрикомплексные (ВКС) изомерные трис-(β-аминоэтилата) кобальта(III) $[CoEtm_3] \cdot 3H_2O$ ($Etm - NH_2C_2H_4O^-$) *mer*- і *fac*-конфігурації, просторове строение которых доказано спектральными методами (ИК, ЭСП и ЯМР) [1-3] и подтверждено данными РСТА [4, 5], имеют симметрию координационного полиэдра близкую до C_2 (*mer*- $[CoEtm_3] \cdot 3H_2O$) и C_3 (*fac*- $[CoEtm_3] \cdot 3H_2O$) и различаются взаимным расположением атомов кислорода и азота координированных β-аминоэтилат-ионов: в случае *fac*-изомера все три атома кислорода расположены на одной грани октаэдра в *цис*-положении друг к другу; три атома азота – на другой грани; на всех трех диагоналях октаэдра расположены атомы O-Co-N; в *mer*-изомере два атома кислорода расположены в *транс*-, а третий – в *цис*-положении по отношению к другим атомам; диагонали октаэдра составлены атомами O-Co-N, O-Co-O, N-Co-N и наблюдаются значительное отклонение от формы идеального октаэдра.

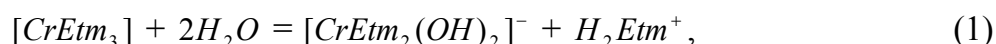
Оба изомера использованы как исходные реагенты при типуправляемом синтезе новых гетерометалльных полиядерных комплексов кобальта(III), причем конфигурация исходного ВКС существенно влияет на состав и строение образующихся соединений [6].

Известна самопроизвольно направленная *mer*→*fac* изомеризация ВКС $[CoEtm_3] \cdot 3H_2O$ как в твердой фазе, так и в концентрированных водных растворах [2]. Однако в разбавленных водных растворах *fac*-трис-(β-аминоэтилата) кобальта(III) протекает реакция *fac*→*mer* изомеризации [2], что свидетельствует о наличии концентрационных условий, благоприятных для равновесного сосуществования обоих форм в растворе.

Квантово-химическое моделирование пространственной организации координационной сферы *fac*- и *mer*- $[CoEtm_3]$ позволило определить

стереохимические и энергетические характеристики обоих изомеров (табл. 1). Как видно, меньшей на $8,2 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ (базис 6-31G**) или на $8,05 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ (базис LANL2DZ для иона кобальта и 6-311+G** для атомов C, H, O, N) энергией обладает *mer*-изомер, что позволяет объяснить направление *fac*→*mer* изомеризации в водном растворе. Скорость превращения возрастает при снижении pH раствора вследствие образования реакционно способной протонированной формы комплекса, изомеризующейся в 10^3 раз быстрее, чем исходный ВКС *fac*-[CoEtm₃].

В отличие от *трис*-(β-аминоэтилата) кобальта(III) аналогичное соединение хрома [CrEtm₃]*3H₂O было получено только в виде одного изомера [7]. Физико-химические характеристики, ИК и электронные спектры поглощения позволяют предположить для данного комплекса *fac*-конфигурацию. В водных растворах [CrEtm₃] подвергается гидролизу по схеме:



причем скорость процесса возрастает со снижением pH (табл. 2), что связано с образованием менее устойчивой монопротонированной формы. Степенью гидролиза определяется и состав поляядерных комплексов на основе *трис*-(β-аминоэтилата) хрома(III) [8].

Таблица 1

Стереохимические и энергетические характеристики изомеров *трис*-(β-аминоэтилатов) кобальта(III) и хрома(III)

Соединение, методика определения или расчета длин связей	Длины связей, Å	
	<i>Me</i> – <i>O</i> (<i>Me</i> – <i>Co</i> , <i>Cr</i>)	<i>Me</i> – <i>N</i> (<i>Me</i> – <i>Co</i> , <i>Cr</i>)
<i>fac</i> -[CoEtm ₃]*3H ₂ O, кристаллы, РСТА [3]	1,95	1,92
<i>mer</i> -[CoEtm ₃]*3H ₂ O, кристаллы, РСТА [4]	<u>форма А:</u> 1,76; 1,89; 1,99 ср. знач. 1,86 <u>форма В:</u> 1,89; 1,90; 2,00 ср. знач. 1,93	<u>форма А:</u> 1,93; 1,94; ,97 ср. знач. 1,95 <u>форма В:</u> 1,85; 1,96; 2,01 ср. знач. 1,95
<i>fac</i> -[CoEtm ₃]*3H ₂ O, изолированные молекулы, расчет, базис LANL2DZ и 6-311+G**	1,87; 1,88; 1,89 ср. знач. 1,88	2,02; 2,03; 2,04 ср. знач. 2,03
<i>mer</i> -[CoEtm ₃]*3H ₂ O, изолированные молекулы, расчет, базис LANL2DZ и 6-311+G**	1,83; 1,84; 1,86 ср. знач. 1,85	1,84; 1,85; 1,86 ср. знач. 1,85
<i>fac</i> -[CoEtm ₃]*3H ₂ O, изолированные молекулы, расчет, базис 6-31G**	1,87; 1,88; 1,89 ср. знач. 1,88	2,02; 2,03; 2,04 ср. знач. 2,03
<i>mer</i> -[CoEtm ₃]*3H ₂ O, изолированные молекулы, расчет, базис 6-31G**	1,87; 1,89; 1,90 ср. знач. 1,89	1,96; 1,97; 2,01 ср. знач. 1,98
<i>fac</i> -[CoEtm ₂ HEtm] ⁺ , изолированные ионы, расчет, базис LANL2DZ и 6-311+G**	1,85; 1,86; 1,99 ¹ ср. знач. 1,90	1,96 ² ; 2,05; 2,08 ср. знач. 2,03
<i>mer</i> -[CoEtm ₂ HEtm] ⁺ , изолированные ионы, расчет, базис	1,83 ² ; 1,84; 2,07 ¹ ср. знач. 1,91	1,98; 2,01; 2,07 ср. знач. 2,02

LANL2DZ и 6-311+G**		
<i>fac</i> -[CrEtm ₃], изолированные молекулы, расчет, базис LANL2DZ и 6-311+G**	1,76; 1,76; 1,80 ср. знач. 1,77	2,16; 2,26; 2,34 ср. знач. 2,25
<i>mer</i> -[CrEtm ₃], изолированные молекулы, расчет, базис LANL2DZ и 6-311+G**	1,76; 1,79; 1,80 ср. знач. 1,78	2,11; 2,13; 2,30 ср. знач. 2,18

¹длина связи с протонированным атомом кислорода;

²длина связи с атомом, находящемся в транс_положении к протонированному атому кислорода.

С целью выяснения причин образования одной изомерной формы в случае *трис*-(β-аминоэтилата) хрома(III) и различия в поведении *трис*-(β-аминоэтилатов) в водных растворах (изомеризация комплекса кобальта и гидролиз аналогичного соединения хрома) проведены квантово-химические расчеты стереохимических параметров структуры и энергетических характеристик изомеров *трис*-(β-аминоэтилата) хрома(III) и монопротонированных форм изомеров *трис*-(β-аминоэтилата) кобальта(III).

При расчетах использована программа Gaussian-98 с базисом 6-31G** и LANL2DZ для ионов кобальта и хрома, а также 6-311+G** для атомов С, Н, О, N. Оптимизированные структуры соответствуют минимуму энергии на уровне B3LYP для каждого варианта расчета, для корректировки энергий использованы величины ZPVE. Результаты расчетов стереохимических характеристик изучаемых соединений приведены в табл. 1. Согласно этим данным расчетные характеристики *fac*-[CoEtm₃], практически не различаются. Для *mer*-[CoEtm₃] наблюдается небольшое различие только для длин связей Co-N. Использование различных базисов практически не влияет на результаты расчета термодинамических характеристик изомеров [CoEtm₃].

Детальные расчеты стереохимических параметров протонированных форм комплексов кобальта и *трис*-(β-аминоэтилата) хрома проведены также расширенными базисами LANL2DZ (для кобальта) и 6-311+G** (для атомов С, Н, О, N). При этом для монопротонированных форм изомерных ВКС кобальта(III) рассмотрены три варианта, отвечающие присоединению протона к каждому из атомов кислорода. Однако указанные характеристики изучаемых форм [CoEtm₂HEtm]⁺ одного и того же изомера мало отличаются между собой, что обусловлено равенством длин связей Co-O в исходных *трис*-(β-аминоэтилатах) кобальта(III).

Протонирование атома кислорода β-аминоэтилата ведет к существенному удлинению соответствующей связи Co-O: для *fac*-изомера длина связи Co-OH примерно на 0,11 А больше средней длины связи Co-O в исходном *трис*-(β-аминоэтилате); одновременно оставшиеся две связи Co-O укорачиваются на 0,03 А. Длина связи Co-N в *транс*-положении к OH-группе уменьшается на 0,07 А за счет меньшего *транс*-влияния гидроксильной группы β-аминоэтанола в сравнении с атомом кислорода β-аминоэтилата-иона; длины двух других связей Co-N увеличиваются на 0,02-0,04 А в сравнении с исходным *трис*-(β-аминоэтилатом).

В случае *mer*-изомера длина связи Co-OH возрастает существенно: на 0,22 А по сравнению со средней длиной связи Co-O в исходном *трис*-(β-аминоэтилате). Длина связи кобальта с атомом кислорода, находящемся в *транс*-положении к OH-

групе, зменшується на 0,02 А; довжина зв'язи кобальта з другим атомом кисню на діагоналі $N-Co-O$ практично не змінюється. Середня довжина зв'язей $Co-N$ практично не змінюється, хоча введення протона призводить до зменшення на діагоналі $N-Co-N$ і подовженню діагоналі $N-Co-O$.

Згідно даним розрахунків, значення енергії $fac-[CoEtm_2HEtm]^+$ на 5,6 ккал вище, ніж у mer -ізомера. Таким чином, ізомеризація протонізованих форм, як і вихідних $trisc$ -(β -аміноетилатів), направлена в бік mer -ізомерів, які мають меншу енергію, як це і відбувається в розведених водних розчинах.

Найбільш суттєвим фактом при інтерпретації кінетических даних (табл. 2) є значительне збільшення довжини зв'язи $Co-O$ при протонізації. Дійсно [8], реакції ізомеризації β -аміноетилатних комплексів кобальта(III) протікають за механізмом розриву зв'язи $Co-O$ і утворення інтермедіату з N -координуваним β -аміноетанолом. Наблюдаване подовження зв'язи $Co-O$ корелює з перерозподілом електронної густоти, що відбувається при протонізації, і призводить до зменшення енергії цієї зв'язи і прискоренню реакції, відзначеному вище.

В $fac-[CrEtm_3]$ довжина зв'язи $Cr-O$ менше, а зв'язи $Cr-N$ більше, ніж аналогічних зв'язей атома кобальта в $trisc$ -(β -аміноетилаті) кобальта(III). Зменшення довжини зв'язи $Cr-O$ порівняно з $Co-O$ можна пояснити різницею електронної густоти на несвязывающих d_{π} -орбіталах у кобальта(III) ($3d^6$) і хрому(III) ($3d^3$) і меншою енергією відштовхування несвязывающих електронних пар атома кисню і d -електронів центрального атома.

Таблиця 2

Кінетическі характеристики $fac \rightarrow mer$ ізомеризації $[CoEtm_3]$ і гідролізу $[CrEtm_3]$ при 298 К

Соединение, тип реакции	pH	$[H^+]*10^{10}$, моль/л	$\frac{H^+}{H^+ + K_{дис}} 10^2$	$k_{набл} * 10^4, c^{-1}$
$[CoEtm_3]$, константи скорости $fac \rightarrow mer$ ізомеризації	10,02	1,19	6,03	9,46
	10,31	0,612	3,18	4,98
	10,90	0,157	0,839	1,33
	11,25	0,059	0,317	0,804
$k_{набл} = k_1 + (k_2 - k_1) \left(\frac{[H^+]}{[H^+] + K_{дис}} \right); k_1 \approx 1,7 * 10^{-5}, c^{-1}, k_2 \approx 1,53 * 10^{-2}, c^{-1}$				
$E_a = 134,3 \text{ кДж} * \text{моль}^{-1} \Delta S^\ddagger = +157 \text{ Дж} * \text{моль}^{-1} * \text{К}^{-1}$ (для протонізованої форми)				
$[CrEtm_3]$, константи скорости процесса гидролиза	8,15	88,49	34,8	8,25
	8,60	31,40	15,9	4,24
	9,60	3,14	1,86	1,01
	10,85	0,1412	0,085	0,625
	11,32	0,0598	0,036	0,612
$k_{набл} = k_1 + (k_2 - k_1) \left(\frac{[H^+]}{[H^+] + K_{дис}} \right); k_1 \approx 6,22 * 10^{-5}, c^{-1}, k_2 \approx 2,14 * 10^{-3}, c^{-1}$				
$E_a = 119,5 \text{ кДж} * \text{моль}^{-1} \Delta S^\ddagger = +67 \text{ Дж} * \text{моль}^{-1} * \text{К}^{-1}$ (для протонізованої форми)				

В зв'язі з меншою стійкістю зв'язи $Cr-O$ при діянні молекул води відбувається розривання β -аміноетилатного циклу по зв'язі $Cr-O$. N -координуваний β -аміноетанол далі легко замінюється OH -лігандами (схема 1) на відміну від ВКС кобальта, для якого в водному розчині встановлено змінення стану ліганда в координаційній сфері за схемою:



Кроме того, можно предположить, что размыкание β -аминоэтилатного цикла возможно и по связи $Cr - N$, скорость которого не зависит от кислотности раствора. Действительно, k_1 , значение которого не зависит от pH раствора, у комплекса хрома заметно больше, чем комплекса кобальта. Скорость превращения протонированных форм, которая определяется величинами k_2 , у комплекса хрома намного меньше, что, вероятно, объясняется меньшей длиной и большей энергией связи $Cr - O$.

Различием длин и энергий связей $Cr - O$ и $Co - O$ можно объяснить и более выраженные кислотные свойства монопротонированной формы комплекса хрома $[CrEtm_2HEtm]^+$ ($K_d = 1,66 * 10^{-9}$) по сравнению с комплексом кобальта ($K_d = 1,86 * 10^{-9}$). Можно предположить, что меньшая длина и большая энергия связи хрома с атомом кислорода является причиной ослабления связи $O - H$ и, соответственно, усиления кислотных свойств соединений хрома.

Таким образом, выявлено и объяснено принципиально различающееся поведение ВКС $[CoEtm_3]$ и $[CrEtm_3]$ в водных растворах.

Литература

1. Удовенко В.В., Степаненко О.Н. О геометрических изомерах трис- $[\beta$ -аминоэтилата] кобальта(III) // Журн. неорган. химии. – 1969. – Т. 14, № 6. – С. 1581-1585.
2. Степаненко О.Н., Трачевский В.В., Качоровская О.П. Спектроскопические исследования β -аминоэтилатных комплексов кобальта(III) // Коорд.химия. – 2001. – Т. 27, №3. – С. 193-197.
3. Степаненко О.М., Рейтер Л.Г. Синтез, строение и кислотно-основные свойства комплексов кобальта (III) с аминспиртами// Укр. хім. ж. – 1992. – Т.58, №2. – С.1047-1053.
4. Гуля А.П., Кокунов Ю.В., Шова С.Г. и др. Полиэдрическая изомерия *fac*-[трис-(β -аминоэтилата)кобальта(III)] тригидрата// Докл. АН СССР. – 1989. – Т. 305, № 3. – С. 627-631.
5. Потаскалов В. А., Рейтер Л. Г., Потаскалова Н. И. и др. Кристаллическая структура и свойства реберного трис-(аминоэтилата) кобальта(III)// Коорд. химия. –2005. – Т. 50, № 3. – С. 431-434.
6. Удовенко В. В., Степаненко О. Н., Ерошок Б. Г. Многоядерные комплексы кобальта с моноэтаноломином// Журн. неорган. химии. – 1972. – Т. 17, № 10. – С. 2690-2694.
7. Степаненко О.Н., Рейтер Л.Г. Синтез и свойства трис-аминоэтилата хрома(III) // Укр. хім. ж. – 2003. – Т. 69, № 6. – С.71-75.
8. Рейтер Л. Г., Бутова Е. В., Шульженко Е. А., Андрийко А. А. Синтез и свойства полиядерных аминоэтилатных цинк-хром(III) и цинк-кобальт(III) комплексов // Укр. хім. ж. – 2006. – Т. 72, №3. – С. 16-22.