

ТАБИГЫЙ-МАТЕМАТИКАЛЫК ИЛИМДЕР

Алтыбаева Д.Т., Полотов И.Ж., Апышева А.Р.

Электронные спектры поглощения комплексов бромид никеля и хлорида марганца с гексаметилентетрамином

Методом изотермического испарения из водных растворов компонентов выделены соединения в стехиометрическом соотношении 1:2 бромид никеля - гексаметилентетрамин, и а также хлорид марганца - гексаметилентетрамин - вода 1:2:5. Соединения имеют октаэдрическое окружение и координирован атомами азота

Известно, что строительными элементами хлорида, диородано - и динитросоединений являются молекулярные транс-октаэдрические комплексы $[Ni(en)_2(NCS)_2]$ и $[Ni(en)_2(NO_2)_2]$; изоструктурные кристаллы галогенидных соединений $[Ni(en)_2 Cl_3]$ и $[Ni(en)_2 Br_2]$ построены из димерных катионов $[(en)_2 NiX_2(en)]^{2+}$ и атомарных анионов $2X^-$; в кристаллах $Ni(en)_2 NO_2X$ с $X= ClO_4$ и BF_4^- , причем мостиковые нитрогруппы связаны с атомами азота и кислорода.

В связи с этими результатами представлялось интересными выяснить ближайшие окружения катиона в соединениях. $NiBr_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4$ (I) и $MnCl_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4 \cdot 5H_2O$ (II).

Для изучения электронных спектров поглощения были выращены монокристаллы соединений I, II методом изотермического испарения из водных растворов, компонентов, взятых в стехиометрическом соотношении: 1:2, 1:2:5. Кристалл соединения I был получен в виде тонких шестиугольных пластинок синего цвета, окраска пластинки монокристалла соединения II была слабо-желтой.

Съемку спектров поглощения проводили на приборе «Specord UV VIS» в области $3000-12000cm^{-1}$

Двухвалентный ион никеля имеет электронную конфигурацию $3d^8$. Основным термом свободного иона являются 3F , а возбужденные термы – 3P , 1D , 1G , 1S . В октаэдрическом кристаллическом поле терм 3F расщепляется на $^3A_{2g}$ являющийся основным состоянием с электронной конфигурацией $t_{2g}^6 e_g$. Поведение этих уровней, а также уровней, возникающих из синглетных термов, отражено на диаграммах Танабо-Сугано.

Для иона Ni^{2+} имеется один терм 3P той же мультиплетности, что и основное состояние 3F , поэтому в кристаллическом поле имеется три разрешенных по спину перехода: два-между уровнями расщепленного 3F ----- терма ----- $^3A_{2g}$ ----- $^3T_{2g}$ (3F) и $^3A_{2g}$ ----- $^3T_{1g}$ (3F) и еще один переход на уровень, образующийся из 3P терма $^3A_{2g}$ ----- $^3T_{1g}$. Запрещенные по спину переходы с $^3A_{2g}$ на 1E_g и $^1A_{1g}$ из терма 1D слабые узкие линии. Эти переходы на рисунке 1. представлены в виде перегибов на крыльях разрешенных переходов.

Разности энергий, разрешенных по спину переходов могут быть определены из соотношений $t_{2g}^6 e_g$: $^3A_{2g}=0$; $^3A_{2g}$ ----- $^3T_{2g}$ (3F) = Δ

$$^3A_{2g}$$
----- $^3T_{1g}$ (F) $\approx 7,5B+1,5\Delta-(b^-)$

$$^3A_{2g}$$
----- $^3T_{1g}$ (P) $\approx 7,5B+1,5\Delta+(b^-)$

$$^3T_{1g}$$
 (F) ----- $^8T_{1g}$ (P) $\approx 2(b^-)$, где

$$(b^-) = \frac{1}{2} [(9B-\Delta)^2 + 144B^2]^{\frac{1}{2}}$$

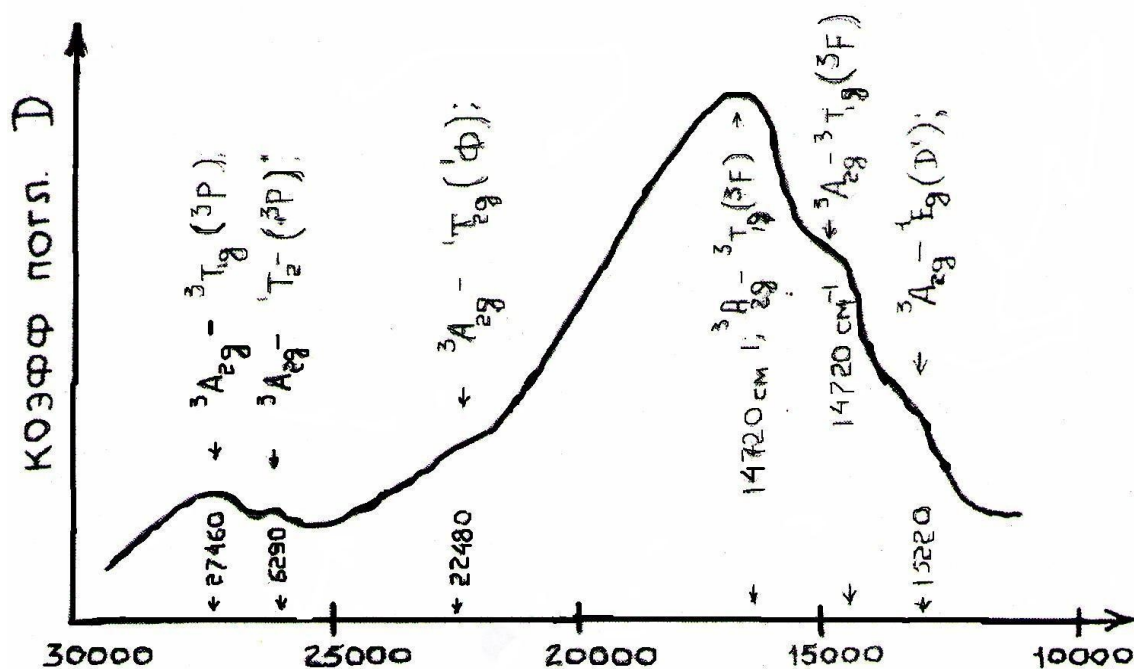


Рис. 1. Спектр поглощения $\text{NiBr}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$.

Результаты и обсуждения

Расчеты, проведенные по этим соотношениям, дали следующие значения: $\Delta = 10380 \text{ см}^{-1}$ и $B = 869 \text{ см}^{-1}$. Как значения параметров кристаллического поля Δ и межэлектронного взаимодействия B , так и положение полос электронного поглощения D свидетельствует о том, что Ni^{2+} имеет октаэдрическое окружение и координирован атомами азота. Параметр кристаллического поля Δ комплексного соединения бромида никеля с гексаметилентетрамином $\Delta = 10380 \text{ см}^{-1}$ имеет промежуточное значение между параметрами для комплексов никеля с этилентетрамином $\Delta = 10100 \text{ см}^{-1}$ и с этилендиамином $\Delta = 11600 \text{ см}^{-1}$. Кроме того, вычисленное значение параметра межэлектронного взаимодействия B для комплекса ($B = 869 \text{ см}^{-1}$) находится также между значениями, найденными для соединений $\text{Ni}^{2+} \cdot \text{enta}$ ($B = 870 \text{ см}^{-1}$) и $\text{Ni}^{2+} \cdot \text{En}$ ($B = 840 \text{ см}^{-1}$). Таким образом, можно предположить некоторую кристаллическую структуру, в которой внутрисферные и внешнесферные молекулы гексаметилентетрамина образуют друг с другом разветвленную сеть вандер-ваальсовых связей. Специфика этой структуры свидетельствует, что ее стабильность определяется в первую очередь системой электростатических связей между молекулами гексаметилентетрамина. Поэтому точка разложения этого соединения (248°C) несколько ниже точки разложения молекулы $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ (263°C). Это делает понятным выгодность кристаллизации из водного раствора вещества, в основе которого лежат комплексы $[\text{Ni}(\text{ГМТА})_6]^{2+}$, а не $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ или другие существующие в растворе комплексы смешанного состава. Однако при образовании комплексных соединений NiBr_2 с этилендиамином имеет место, хотя и явно ослабления, связь $\text{Ni}-\text{Br}$. С другой стороны, известно что молекула гексаметилентетрамина представляет собой «замкнутую систему» без свободных водородных связей, поэтому естественно предположить, что в комплексном соединении $\text{NiBr}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ ионы брома, также участвуют в координации Ni^{2+} координирован шестью молекулами NH_3 ($\Delta = 10800 \text{ см}^{-1}$, $B = 890 \text{ см}^{-1}$). Таким образом, можно предположить, что

роль главных строительных компонентов в организации кристаллической структуры $\text{NiBr}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ выполняют октаэдрические комплексы $\{\text{Ni}[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4]_4\text{Br}_2\}$. Все четыре внутрисферных молекулы гексаметилентетрамина координированы атомами азота.

Исследования спектров поглощения позволяют определить параметр, характеризующий электронную структуру комплекса-константу спин-орбитального взаимодействия λ . По Ридиджк $\lambda = 0,27 \cdot V^2 \Delta / 10$. Определение λ позволяет рассчитать и эффективный магнитный момент соединения, поскольку

$$\mu_{\text{эфф}} = 2,83(1 - 0,4 \cdot \frac{\lambda}{\Delta / 10}).$$

Вычисленные по этим формулам значения λ и $\mu_{\text{эфф}}$ для комплексного соединения $\text{NiBr}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ равны $\lambda = -196$ и $\mu_{\text{эфф}} = 3,04$ м.б. соответственно. К сожалению, провести непосредственное измерение $\mu_{\text{эфф}}$ для этого комплекса не удалось. Но если значение константы спин-орбитальной связи для Ni^{2+} в основном состоянии составляет 335см^{-1} , а значения λ для исследуемого комплекса равно 196см^{-1} , то можно предположить, что в комплексных соединениях $\text{NiBr}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ электронная плотность распределена по всему молекулярному объекту. Эти данные совпадают с ИК-спектрами, которые подтверждают связь гексаметилентетрамина через атом азота с ионами никеля, а также участие брома в координации Ni^{2+} .

Ион Mn^{2+} , имеющий электронную конфигурацию $3d^5$, наиболее устойчив в комплексах в высокоспиновом состоянии $t_{2g}^3 e_g^2$, когда на каждой орбитали находится по одному неспаренному электрону и спин равен $5/2$.

Основным состоянием d^5 -ионов является 6S . Этот терм в полях любой симметрии преобразуется в орбитально синглетное состояние ${}^6A_{1g}$ и является единственным секстетным термом. Это приводит к тому, что все переходы в таких ионах запрещены по спину, а интенсивность их очень мала. Возбужденными состояниями d^5 -ионов являются кватертные термы 4G , 4F , 4D , 4P и дуплетные 2I , 2H , 2G , 2F , 2D , 2P и 2S . Наблюдаемые в спектрах поглощения Mn^{2+} полосы обусловлены переходами с основного уровня ${}^6A_{1g}$ на кватертные возбужденные уровни.

Электронные спектры поглощения кристаллов комплексных соединений I, II, показаны на рис 2. Полосы поглощения на спектрах проявляются в виде пиков с четко выраженными максимумами или в виде перегибов на спектральных кривых.

Для расчетов параметров химической связи B и параметра силы кристаллического поля Δ были использованы соотношения для Ni^{2+} .

$${}^3A_{2g} - \text{-----} {}^3T_{2g} = \Delta,$$

$${}^3T_{1g} (F) = 7,5B + 1,5\Delta - (b^-)$$

$${}^3T_{1g} (P) = 7,5B + 1,5\Delta - (b^-)$$

$${}^3T_{1g} (F) - {}^3T_{1g} (P) = 2(b^-),$$

где $(b^-) = \frac{1}{2} [(9B - \Delta)^2 + 144B^2]^{1/2}$, для иона Mn^{2+}

$${}^3A_{1g} - \text{-----} {}^4T_{1g} (G) = 10B + 5C,$$

$${}^3A_{1g} - \text{-----} {}^4T_{2g} (G) = 17B + 5C.$$

3. *Климова В.А.* Основные микрометоды анализа органических соединений. – М.: Химия, 1975. – С. 233.
4. *Кукушкин Ю.Н.* Реакционная способность координационных соединений. –М.: Химия,1964. – С. 268.
5. *Роде Е.Я.* Кислородные соединения марганца. Искусственные соединения, минералы и руды М.: Изд-во АН СССР, 1952. – С. 14-44.
6. Электронная микроскопия. Под. ред. А.А. Лебедева. – М.: Мир, 1954. –С. 18-21.
7. *Неницеску К.Д.* Органическая химия. – М.: ИЛ, 1962.- С. 659.

* * *