

Н. О. Діденко¹
А. П. Ранський²

ПРЯМИЙ СИНТЕЗ КОМПЛЕКСІВ З НУЛЬВАЛЕНТНОГО КОБАЛЬТУ ТА ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

¹Вінницький національний медичний університет імені М. І. Пирогова

²Вінницький національний технічний університет

Проведено системний аналіз літературних даних щодо синтезу комплексних сполук з нульвалентного кобальту та органічних окиснювальних систем з урахуванням ступеня окиснення кобальту та донорно-акцепторної природи органічного розчинника в рамках концепції ЖМКО.

Ключові слова: нульвалентний кобальт, донорно-акцепторні органічні розчинники, «жорсткі» та «м'які» кислоти і основи.

Вступ

В цій роботі проаналізовані чисельні дані стосовно нового напрямку в синтетичній хімії координаційних сполук — прямого синтезу із використанням нульвалентного кобальту. Окремі аспекти цього напрямку викладені в монографії [1], серії оглядів [2—4] та оригінальних статтях [5—15]. При цьому авторами не розглядався прямий синтез координаційних сполук кобальту (II, III) з їх оксидних форм, як це наведено в монографії [1] та в низці інших робіт. Основна увага приділялась аналізу із позиції сучасної координаційної хімії нульвалентного кобальту (Co^0) в ряду стійкості комплексних сполук двозарядних іонів металів Ірвінга-Вільямсона [16] та органічних лігандів (вплив поля лігандів) в загальній концепції жорстких і м'яких кислот та основ (ЖМКО) [17], а також ролі органічних розчинників в досліджених окислювальних системах. У такому аспекті великий масив даних, отриманих в роботах [1—15], раніше не аналізувався, що не дозволяло визначитись відносно оптимальних умов синтезу координаційних сполук кобальту (II, III) із забезпеченням їх максимального виходу. Між тим, крім, безумовно, вагомого теоретичного значення в координаційній хімії, прямий синтез має і вагомий прикладні аспекти. Перш за все, це стосується можливого його використання в хімічній енергетиці, екології та космічних технологіях, а також під час дослідження загальних питань каталізу, корозії, афінажа та синтезу комплексних сполук різної будови.

1. Огляд розчинників, що входять до окисних систем прямого синтезу нульвалентного кобальту

Класичний метод розчинення металів ґрунтується на їх взаємодії з сильними окисниками в водному середовищі з отриманням при цьому досить обмеженої кількості солей або комплексних сполук. У випадку використання неводних розчинників, в рамках концепції донорно-акцепторних електронно-транспортних систем (ДАЕТ-систем) [18] кількість отриманих координаційних сполук може бути практично необмеженою. Найпоширеніші розчинники, що використовувались за прямого синтезу комплексів кобальту, їх основні характеристики та особливості як складових розглянутих окислювальних систем, наведені в табл. 1, 2. Наведені дані дають змогу констатувати значні діапазони їх фізико-хімічних властивостей:

— рідкої форми існування розчинників в діапазоні температур від 34,5 °С (діетиловий етер) до 191,1 °С (бензонітрил);

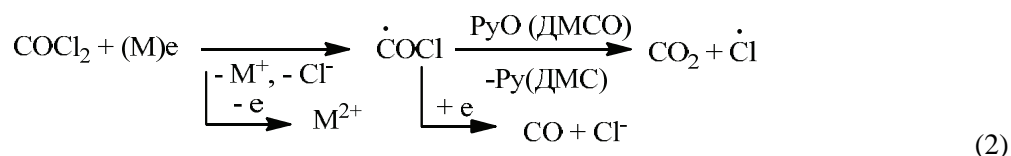
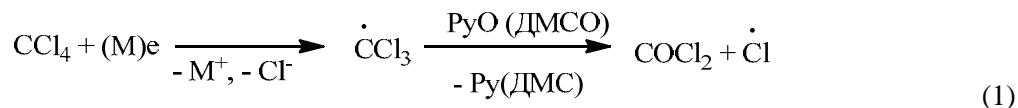
— діелектричної проникливості $\varepsilon/\varepsilon_0$, що змінюється від 2,2 (діоксан) до 182,0 (N-метилформамід);

— специфічних донорно-акцепторних властивостей, що змінюються: DN від 11,9 (бензонітрил) до 33,1 (піридин); AN від 3,9 (діетиловий етер) до 52,9 (оцтова кислота).

При цьому найпоширенішою є класифікація неводних розчинників на протонні (див. табл. 1) та апротонні (див. табл. 2). Для перших є характерним явище протонізації за загальною схемою $\text{RH} \leftrightarrow \text{R}^- + \text{H}^+$ та автопротолізу $2\text{ROH} \leftrightarrow \text{ROH}_2^+ + \text{RO}^-$, тобто наявність кислотних властивостей, які в залежності від інших компонентів окислювальної системи розчинників можуть змінюватись в досить широких межах [17, 19].

Для наведених апротонних розчинників (ДМСО, АН, БН, АМФА, ДМА) характерні високі зна-

чення DN, що підтверджують високу їх активність в процесі окиснення нульвалентного кобальту та отримання комплексних сполук (див. п. п. 13, 19–21 табл. 3). Самі апротонні розчинники можна розділити на дві групи. До першої групи віднесені неполярні або слабкополярні розчинники типу тетраклориду карбону, трибромметану та інших галогеновмісних вуглеводнів (CH_3I , $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$). Проте, враховуючи кінцеву формулу отриманих комплексів, наприклад, $\text{CoCl}_2(\text{ДМФА})_2$, (п. 13, табл. 3) їх можна вважати фактичними окисниками досліджених систем. Так, хімічні перетворення, наприклад, окисної системи $\text{CCl}_4 - \text{ДМСО} - \text{MeOH}$ можна подати таким чином [9]:



Таблиця 1

Фізико-хімічні властивості органічних протонних розчинників та хелатоутворювальних лігандів, що були використані для прямого синтезу комплексних сполук кобальту (II, III) [16]

№ з/п	Структурна формула	Молярна маса	d_4^{20}	$T_{\text{кип.}}$, °C	ϵ/ϵ_0	DN	AN
1	CH_3OH	32,04	0,7924	64,5	32,64	20,0	41,3
2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46,07	0,7920	78,4	24,3	19,0	37,1
3	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	60,09	0,7855	82,4	18,3	18,0	33,5
4	$(\text{CH}_3)_2\text{NCOH}$ (ДМФА)	73,09	0,9445	153,0	36,7	24,0	16,0
5	CH_3COOH	60,05	1,0492	118,1	6,2	—	52,9
6	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$ (АсасН)	100,13	0,9721	139,0–140,0	—	—	—
7	$\text{HON}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NOH}$ (ДМГН)	116,12	—	$T_{\text{пл.}}$ 238,0	—	—	—
8	$\text{CH}_3\text{NHC}(=\text{O})\text{H}$ (МФА)	59,07	0,9961	131,0 при 90 мм рт. ст.	182,0	—	—
9	H_2O^*	18,02	1,0000	100,0	78,30	18,0	54,8

Примітка. * — фізико-хімічні характеристики води наведені для їх порівняння з даними органічних протонних розчинників; ДМФА – умовне скорочення лігандів у складі розглянутих комплексних сполук.

Таблиця 2

Фізико-хімічні властивості органічних апротонних розчинників та хелатоутворюючих лігандів, що були використані для прямого синтезу комплексних сполук кобальту (II, III) [16]

№ з/п	Структурна формула	Молярна маса	d_4^{20}	$T_{\text{кип.}}$, °C	ϵ/ϵ_0	DN	AN
1	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$	58,08	0,7920	56,1	20,7	17,0	12,5
2	$(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{O}$ (ДМСО)	78,13	1,0960	189,0 з розкл.	45,0	29,8	19,3
3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	74,12	0,7138	34,5	4,3	19,2	3,9
4	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}$ (АН)	41,05	0,7857	81,6	36,0	14,1	19,3
5	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (Py)	79,10	0,9819	115,6	12,3	33,1	14,2
6	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{N}$ (БН)	103,13	1,0051	191,1	25,2	11,9	15,5
7	$(\text{CH}_3)_2\text{NC}(=\text{O})\text{CH}_3$ (ДМА)	87,12	0,7241	165,5	37,8	27,3	13,6
8	CCl_4	153,83	1,5950	76,8	2,2	—	8,6
9	CBr_4	252,77	2,8919	149,6	—	—	—
10	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	101,19	0,7229	89,5	—	—	—
11	$\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$	88,12	1,0356	101,7–101,8	2,2	14,8	10,8

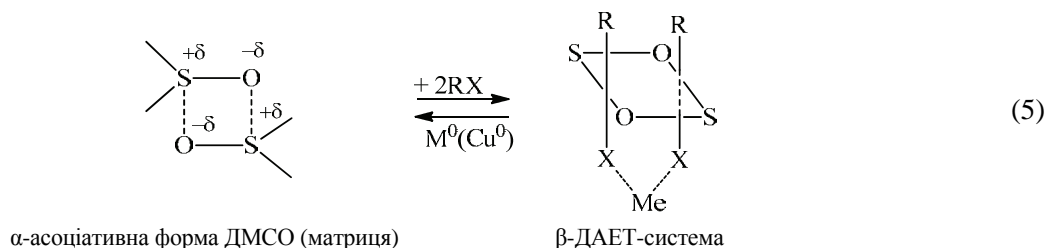
Необхідно відмітити, що продукти перетворення реакцій (1), (2) були зафіксовані в потоці аргону, що свідчить про складний механізм утворення наведених асоціатів (сольватів) або молекулярних комплексів, в яких полярні розчинники або розчинники, що легко поляризуються (ДМСО, ДМФА), виступають як місткові ліганди і сприяють перенесенню електрона з поверхні металу на акцептор [2].

Другу групу апротонних розчинників утворюють сильно полярні сполуки: ДМСО, ДМА, АН, БН (див. табл. 2), що обумовлює їх основні властивості, тобто сольватацію (координацію) з катіоном кобальту або іншим кислотним центром:



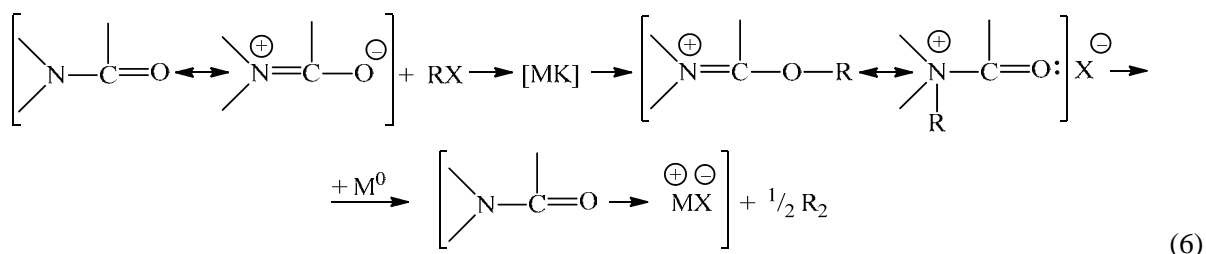
Для розчинників цієї групи характерні високі значення діелектричної проникливості (ϵ/ϵ_0), але варто відмітити, що при цьому чіткої кореляції між (ϵ/ϵ_0) та донорністю (DN) досліджених розчинників не встановлено. Це характерно, наприклад, для діетилового етеру або піридину, відповідно (див. п. 3 та п. 5, табл. 2).

В роботі [7] досліджена роль молекулярного комплексу ДМСО · RX (CCl₄, CH₃I, C₄H₉Br) при окисненні нульвалентних металів за схемою



В утвореній β-ДАЕТ системі відбувається взаємодія σ-зв'язку R–X з π-зв'язком S = O, що полегшує переміщення електрона з металу на β-систему та синхронне утворення зв'язків X–Me–X.

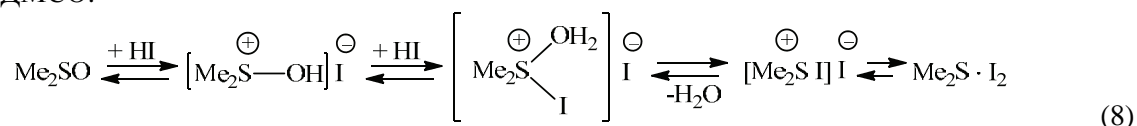
Пізніше, в роботі [18] розглянуто окислювальне розчинення срібла в системі ДМСО — НВr з подальшим узагальненням окислювального розчинення нульвалентних металів в органічних розчинниках різної природи, що дозволило висунути концепцію ДАЕТ-систем, згідно з якою в результаті поляризуючої дії поверхні металу акцептор «передає» функції окисника молекулі донора, що легко поляризується, генеруючи в ньому електрофільний центр. Таким чином «конструюється» сполука, яка має систему хімічних зв'язків, поєднуючи акцепторні та донорні центри, по яких може відбуватися транспорт (перенесення) електронів. При координації через нуклеофільний центр з атомами поверхні металів утворюється ДАЕТ-система, по якій в процесі окиснення металів відбувається перенесення електронів:



В роботі [18] досліджено окиснення нульвалентного срібла в окиснювальній системі ДМСО — НХ (X = Br, I). Сумарний процес окиснення можна описати такою схемою:



При цьому ДМСО виступає як активний реагент хімічної взаємодії, див. (7). Утворення виділеного при цьому молекулярного комплексу Me₂S · I₂ автори пояснювали такими хімічними перетвореннями ДМСО:



Таким чином, хімічні перетворення розглянутих розчинників як складових в процесі окиснення нульвалентних металів реакції (1)—(8) свідчать про те, що вони можуть виконувати такі функції:

— бути активними компонентами ДАЕТ-систем при окислювальному розчиненні нульвалентного кобальту (див. п. п. 9—21; табл. 3);

— розчиняти органічні ліганди комплексоутворення, збільшуючи при цьому швидкість утворення кінцевих координаційних сполук (див. п. п. 10—13, 16, 22, 26, 27; табл. 3);

— брати участь в утворенні кінцевих сольватів комплексних сполук (див. п. п. 13, 19, 20, 24, 25, 27; табл. 3).

Таблиця 3
Умови проведення прямого синтезу нульвалентних металів та загальні формули утворених комплексних сполук

№ з/п	M°		Окислювальна система						Співвідношення			Умови проведення реакції			Загальна формула і вихід комплексу		Літража
	м, г	V, ммоль	м, г, V мл	АсасН	В	С	V _A /V _{Co}	V _B /V _{Co}	V _C /V _{Co}	τ, год	T, °C	виділення	м, г	%			
1	0,20	3,39	А			С			11,0	11,0	-	10	60	охолодження	Co(Asac) ₃		1
			м, г, V мл	V, ммоль	ВН	м, г, V мл	V, ммоль	В							м, г, V мл	V, ммоль	
2	0,20	3,39	А			С			28,7	0,6	-	15	50	охолодження	Co(Asac) ₃		1
			м, г, V мл	V, ммоль	АсасН	(C ₆ H ₅) ₃ P	м, г, V мл	V, ммоль							В	м, г, V мл	
3	0,10	1,69	А			С			17,0	12,8	-	10	60	висадження етером	Co(Asac) ₃		1
			м, г, V мл	V, ммоль	АсасН	(C ₂ H ₅) ₃ N	м, г, V мл	V, ммоль							В	м, г, V мл	
4	0,20	3,39	А			С			17,0	-	-	10	60	охолодження	Co(Asac) ₃		1
			м, г, V мл	V, ммоль	АсасН	O ₂ повітря	м, г, V мл	V, ммоль							В	м, г, V мл	
5	0,20	3,39	А			С			17,0	14,6	-	6	60	охолодження	Co(Asac) ₃ Pu		1
			м, г, V мл	V, ммоль	АсасН	Pu	м, г, V мл	V, ммоль							В	м, г, V мл	
6	0,20	3,39	А			С			23,0	1,5	-	3	130–140 °C по АсасН	охолодження	Co(Asac) ₂ (α,α'-Dipy)		4
			м, г, V мл	V, ммоль	АсасН	α,α'-Dipy	м, г, V мл	V, ммоль							В	м, г, V мл	
7	0,10	1,69	А			С			2,0	44,0	-	6	50	охолодження	Co(ДМГ) ₂ Pu ₂		1
			м, г, V мл	V, ммоль	ДМГН	Pu	м, г, V мл	V, ммоль							В	м, г, V мл	
8	0,10	1,69	А			С			2,0	44,0	-	5	50	висадження етером	Pu(ДМГ) ₂ Co-O ₂ -Co(ДМГ) ₂ Pu		1
			м, г, V мл	V, ммоль	ДМГН	Pu	м, г, V мл	V, ммоль							В	м, г, V мл	
9	0,10	1,69	А			С			18,4	2,0	203,0	10	60	охолодження	H[CoCl ₂ (ДМГ) ₂]		4
			м, г, V мл	V, ммоль	CCl ₄	ДМГН	м, г, V мл	V, ммоль							В	м, г, V мл	
10	0,10	1,69	А			С			13,6	1,5	34,5	1	50	охолодження	H[CoBr ₂ (ДМГ) ₂]		1
			м, г, V мл	V, ммоль	CHBr ₃	ДМГН	м, г, V мл	V, ммоль							В	м, г, V мл	
11	0,10	1,69	А			С			1,0	2,0	161,0	4	40	охолодження	H[Co ₂ (ДМГ) ₂]		1
			м, г, V мл	V, ммоль	I ₂	ДМГН	м, г, V мл	V, ммоль							В	м, г, V мл	
12	0,118	2,0	А			С			20,7	2,0	99,0	10	60	охолодження	CoCl ₂ [(C ₆ H ₅) ₃ P] ₂		1
			м, г, V мл	V, ммоль	CCl ₄	(C ₆ H ₅) ₃ P	м, г, V мл	V, ммоль							В	м, г, V мл	
13	0,20	3,39	А			С			12,2	30,5	28,4	8	45	висадження етером	CoCl ₂ (ДМФА) ₂		3
			м, г, V мл	V, ммоль	CCl ₄	ДМФА	м, г, V мл	V, ммоль							В	м, г, V мл	

Продовження табл. 3

№ з/п	M ^o		Окислювальна система						Співвідношення			Умови проведення реакції			Загальна формула і вихід комплексу		Література
	м, г	V, ммоль	A	B	C	V _A /V _{Co}	V _B /V _{Co}	V _C /V _{Co}	τ, год	T, °C	виділення	м, г	%				
14	0,15	2,55	CCl ₄	PyO	-	20,3	9	-	20	кип'я-тіння	охолодження	CoCl ₂ (C ₂ H ₅ NO) ₂	-	5			
			5 мл	2,2 г	23,13	-	-										
15	0,12	2,04	CCl ₄	TMAO	C ₂ H ₅ OH	10	5	16,8	20	кип'я-тіння	упарювання	CoCl ₂ [(CH ₃) ₃ NO] ₂	-	5			
			2 мл	0,8 г	10,65	2 мл	34,3										
16	0,12	2,04	CCl ₄	ТФФО	C ₂ H ₅ OH	10	2,4	67	15	кип'я-тіння	етанол-упарювання	CoCl ₂ [(C ₂ H ₅) ₂ PO] ₂	-	5			
			2 мл	1,39 г	4,99	8 мл	137,04										
17	0,20	3,39	CCl ₄	ДМСО	-	36,7	50	8, CO ₂	60	висадження етером, ч/з 2 дні	висадження	[Co(ДМСО) ₆][CoCl ₄]	-	3			
			12 мл	124,4	168,33	-	-										
18	0,12	2,04	CHBr ₃	TMAO	-	16,8	5	-	20	80	у вигляді масла, висаджені гексаном	CoBr ₂ [(CH ₃) ₃ NO] ₂	-	5			
			3 мл	34,3	10,65	-	-										
19	0,15	2,54	CH ₃ I	ДМСО	-	2	22	-	5	50	ацетон + етер по краплинам	Co ₂ (ДМСО) ₄	-	3			
			0,3	4,82	56,11	-	-										
20	0,15	2,54	C ₄ H ₉ Br	ДМСО	-	0,7	11	-	4	50	етер + ацетон по краплинам	CoBr ₂ (ДМСО) ₃	-	3			
			0,2 мл	1,86	28,05	-	-										
21	0,20	3,39	Br ₂	ДМФА	-	1,14	11,4	-	4	50	охолодження, ч/з 2 тижні	CoBr ₂ (ДМФА) ₃	-	3			
			0,2 мл	3,88	38,77	-	-										
22	0,06	1,02	HCl конц	L	CH ₃ OH	6,3	4	121	6	50	охолодження, ч/з 2 тижні	CoCl ₂ L ₄	-	2			
			0,2 мл	6,47	4	5 мл	123,7										
23	-	-	Нас	α,α'-Dipy	-	-	-	-	-	-	-	CoAc ₂ (α,α'-Dipy)Нас	-	7, 8			
			-	-	-	-	-										
24	-	-	CH ₃ OH	α,α'-Dipy	-	-	-	-	-	-	-	Co(CH ₃ O) ₂ (α,α'-Dipy) ₂ 2CH ₃ OH	-	9, 10			
			-	-	-	-	-										
25	-	-	C ₂ H ₅ OH	α,α'-Dipy	-	-	-	-	-	-	-	Co(C ₂ H ₅ O) ₂ (α,α'-Dipy) ₂ 2C ₂ H ₅ OH	-	9, 10			
			-	-	-	-	-										
26	0,3 г	-	NH ₄ Br	Py	ДМФА/C ₂ H ₅ OH	-	-	-	20	50	-	CoBr ₂ (Py) ₂	-	11			
			1,1 г	2 мл	25/25 мл	-	-										
27	0,29 г	-	NH ₄ NCS	Urt	ДМФА/ CH ₃ OH	-	-	-	20	50	-	Co(NCS) ₂ (Urt) ₂ 2CH ₃ OH	-	11			
			0,79 г	1,44 г	25/25 мл	-	-										
28	0,10 г	1,69	OxihN	ДМФА	-	2	38	-	8	60	охолодження	Co(Oxim) ₂ (H ₂ O) ₂	-	4			
			0,48 г	0,1	1,69	0,48 г	-										

Примітка. АсacH — ацетилацетон, ДМГН — диметилглюксим, БН — бензонітрил, Ру — пиридин, ДМФА — диметилформамід, РуО — пиридин-N-оксид, ТMAO — триметиламін-N-оксид, ТФФО — триметилфосфіноксид, ДМСО — диметилсульфінноксид, ДМСО — диметилсульфінноксид, Нас — оцтова кислота, α,α'-Dipy — 2,2'-біпіридин, Urt — уротропін, OxihN — 8-оксініолін.

2. Особливості поведінки Co⁰ в реакціях прямого синтезу

Хімічні особливості металевого кобальту в реакціях прямого синтезу можна характеризувати, порівнюючи його фізико-хімічні властивості та відновлювальну здатність в ряду інших досліджених 3d-металів. Так, за даними роботи [2], в залежності від енергії зв'язку E_{MO} та від природи металу, кисень може виступати як каталізатор окиснення Ag, Au, Hg (E_{MO} ≤ 60 ккал/моль); як стехіометричний реагент окиснення більшості перехідних металів, включно з Fe, Mn, Co, Ni, Zn (E_{MO} ≈

60...150 ккал/моль); як інгібітор окиснювального розчинення металів Ti, Zr, Nb, Ru, Hf, Ta, W ($E_{MO} > 120$ ккал/моль). Крім цього, необхідно відмітити, що енергія атомізації O_2 , як окисника нульвалентних металів, складає 119,11 ккал/моль, тому метали другої групи утворюють стійкі оксидні плівки та сполуки кисню. Метали першої групи утворюють комплексні сполуки іонного ($[ML_pX_n]_g$, $[MX_m]_r$) або нейтрального (L_pMX_m) типу, які не мають у своєму складі кисню.

Важливу інформацію щодо розчинення нульвалентних металів в окислювальних системах можна отримати, використовуючи дані табл. 4.

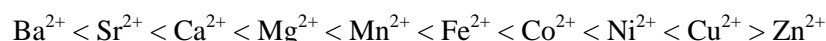
Таблиця 4

Фізико-хімічні характеристики деяких 3d-металів [20]

Властивості металу	Метал					
	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Електронна будова M^0	$3d^54s^2$	$3d^64s^2$	$3d^74s^2$	$3d^84s^2$	$3d^{10}4s^1$	$3d^{10}4s^2$
Електронна будова M^{2+}	$3d^5$	$3d^6$	$3d^7$	$3d^8$	$3d^9$	$3d^{10}$
1-й потенціал іонізації, eВ	7,43	7,90	7,86	7,63	7,72	9,39
2-й потенціал іонізації, eВ	15,64	16,18	17,05	18,15	20,29	17,96
Стандартний електродний потенціал $M^{2+}_p + 2e \rightarrow M^0_{тв}$	-1,18	-0,44	-0,28	-0,25	+0,34	-0,76
Радіус йона M^{2+} , нм	0,091	0,083	0,082	0,078	0,070	0,083
Теплота гідратації M^{2+} , Дж/моль	-1824,2	1874,4	1924,6	2033,4	2062,7	2008,3
Електростатична характеристика ($E = e^2/r$) для M^{2+} , заряд $2/A^\circ$	4,40	4,82	4,88	5,13	5,71	4,82
Ковалентна характеристика ($C = I - L$) для M^{2+} , кДж/моль	398	445	475	450	635	626

Примітка: I — сумарний потенціал іонізації, L — теплота гідратації

Задовільна кореляція наведених в табл. 4 фізико-хімічних характеристик деяких двозарядних йонів металів та їх комплексоутворювальної здатності може бути представлена рядом Ірвінга-Вільямсона [16]:

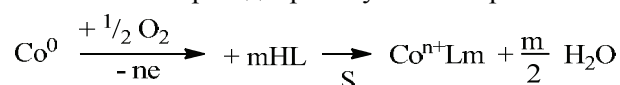


Збільшення стійкості комплексних сполук наведеного ряду обумовлена зменшенням радіуса та збільшенням електростатичної характеристики (див. табл. 4), яка суттєво відбивається на вплив поля лігандів.

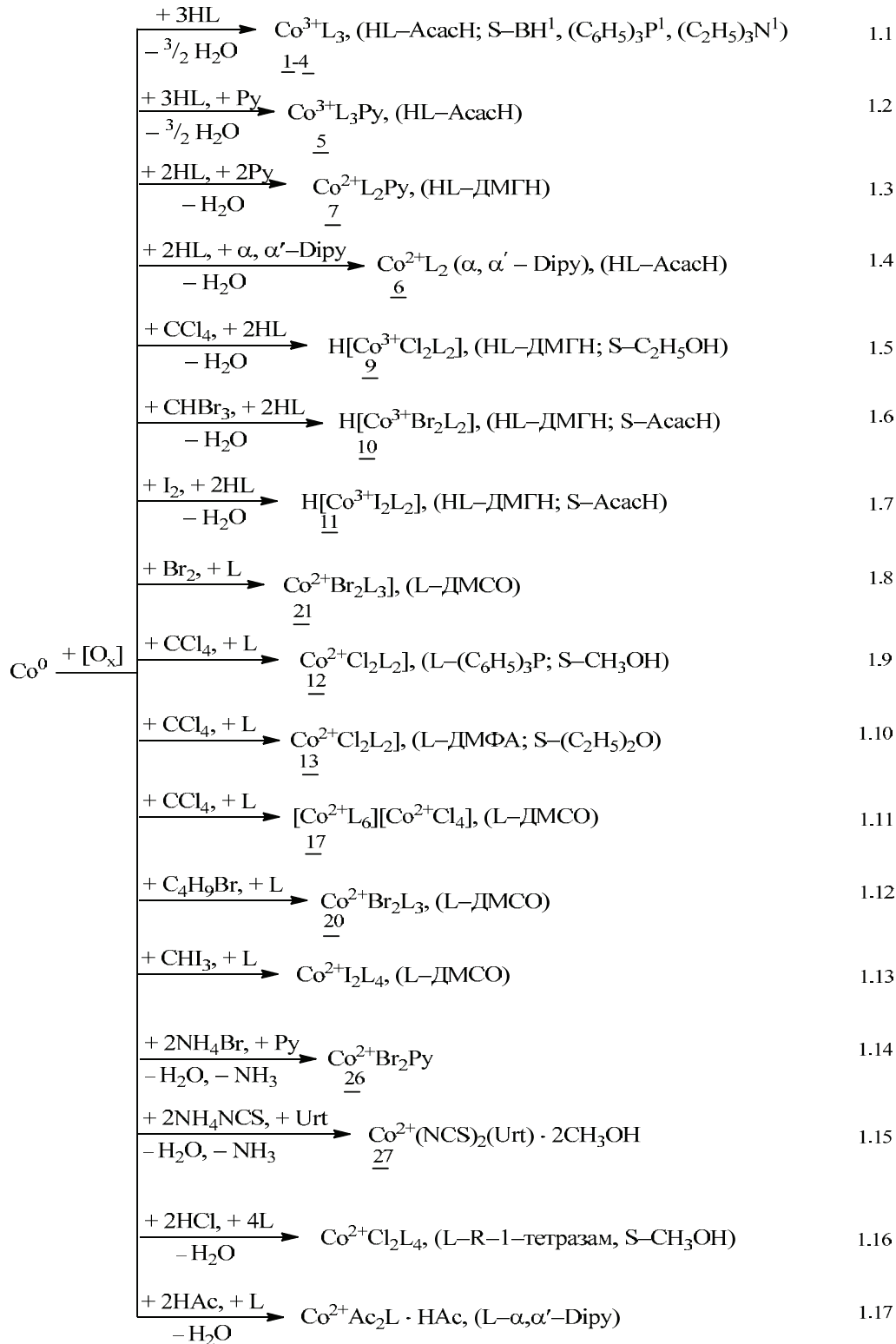
2.1. Узагальнення систематичних аспектів утворення комплексних сполук кобальту (II, III) різної будови

Значний обсяг експериментального матеріалу в процесі окиснення нульвалентного кобальту, різноплановість досліджених ДАЕТ-систем зумовлює необхідність аналізу умов проведення синтезу, а також теоретичного обґрунтування можливості отримання комплексних сполук кобальту (II, III) різної будови. В цьому випадку задача спрощувалась тим, що, в першу чергу, авторами відслідковано синтез метал-хелатів за схемами (1.1)—(1.17) (див. рис.) та умов окислювального розчинення нульвалентного кобальту, наведених в табл. 3.

При цьому необхідно відмітити групу реакцій (1.1)—(1.4), в яких використовувались класичні органічні протонівмісні ліганди АсасН та ДМГН, а як розчинники-апротонні сполуки ВН, $(C_6H_5)_3P$ та $(C_2H_5)_3N$ з високими значеннями донорних чисел (DN). Формально для цих сполук окисником можна вважати кисень повітря з депротонуванням органічних лігандів за схемою

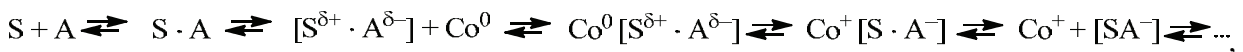


де HL — АсасН, ДМГН; S(розчинник): ВН, $(C_6H_5)_3P$, $(C_2H_5)_3N$.



Загальна схема утворення комплексних сполук кобальту (II, III) різної будови

Реальний механізм окиснення нульвалентного кобальту набагато складніший та, імовірно, включає утворення на поверхні металу складних ДАЕТ-систем з участю апротонних полярних розчинників [4]:



де S — апротонний розчинник; A — окисник (акцептор електронів).

Але при цьому необхідно відмітити недостатню депротонуючу активність досліджених лігандів

НЛ, яка суттєво підвищується використанням в досліджених системах апротонних електронно-донорних розчинників з високими значеннями DN (див. табл. 2). В ряді інших розглянутих реакцій (1.2)—1.4, 1.14) введення в ДАЕТ-систему N-донорних лігандів значно підвищує швидкість розчинення нульвалентного кобальту. Найширше як окисники нульвалентного кобальту використовувались галогенвмісні сполуки: тетрахлорид карбону (1.5), (1.9)—(1.11), трибром- та триїодметан (1.6), (1.13), молекулярний йод та бром (1.7), (1.8), n-бутилбромід (1.12), амоній бромід (1.14) та хлорводнева кислота (1.16). Всі ці реакції розчинення нульвалентного кобальту об'єднує те, що до складу кінцевих його комплексів входить галоген-аніон, координувальна здатність якого найбільша у порівнянні з іншими лігандами досліджених ДАЕТ-систем. При цьому дія окисників молекулярних йоду, бромю, хлорводневої кислоти, відповідно до схем (1.7), (1.8) та (1.16) може бути подана класичними уявленнями про окисно-відновну взаємодію, що стосується також і оцтової кислоти (1.17). У випадку неорганічних амонієвих солей в складі ДАЕТ-систем останні делегують до складу комплексів галогенід (роданід)-аніон та ще додатково і молекулярний амоніак (1.15). Тобто проведення таких реакцій в нормальних, не ізольованих від дії кисню повітря системах обов'язково передбачає два окисники: молекулярного кисню (O₂) та галогенвмісних сполук, але перший, поєднуючись із Гідрогеном під час депротонування потенційного ліганду, утворює воду (H₂O), тоді як останній безпосередньо входить до лігандного оточення кобальту (II, III).

Таким чином, якщо вважати, що в процесі розчинення нульвалентного кобальту спочатку утворюється його галогенід, то подальше його комплексне оточення можна подати загальною схемою



2. 2 Використання принципу «жорстких» і «м'яких» кислот і основ (ЖМКО) в процесі розчинення нульвалентного кобальту в досліджених ДАЕТ-системах

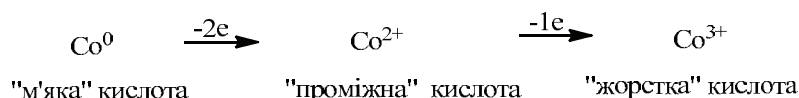
В роботі [3] зазначається перспективність використання принципу ЖМКО під час узагальнення стійкості отриманих комплексних сполук (1.1)—(1.7) в залежності від природи центрального атома (в нашому випадку кобальту) та лігандів, що входять до складу комплексів. Згідно з принципом Пірсона [16] «жорстка» кислота переважно повинна координуватись з «жорсткою» основою, а «м'яка» кислота — з «м'якою» основою. Ця концепція сформульована лише на основі багатьох експериментальних даних і дає якісну оцінку переважної взаємодії «жорсткий—жорсткий» і «м'який—м'який». Найвдалішим фізичним обґрунтуванням, на думку авторів, є визначення їх ентальпії утворення як міри стабільності комплексів за рівнянням [3, 21]:

$$-\Delta H = 4,184(E_A \cdot E_B + C_A \cdot C_B) \text{ кДж/моль}, \quad (10)$$

де E_A і C_A — параметри, що характеризують кислоту (акцептор); E_B і C_B — параметри, що характеризують основу (донор).

Параметри E_A і E_B характеризують електростатичну складову, а C_A і C_B — ковалентну складову в комплексах донорно-акцепторного типу.

Необхідно врахувати, що під час окиснення нульвалентного кобальту відбувається зміна його положення в деяких ЖМКО:



Використані для проведення прямого синтезу компоненти окислювальних систем (див. табл. 1—3, рис.) з певною мірою умовності можна класифікувати розподілом в ряду ЖМКО, наведеним в табл. 5.

Таблиця 5

Класифікація компонентів окислювальних систем за їх «жорсткістю» та «м'якістю» [3, 21]

Основи		
«жорсткі»	«проміжні»	«м'які»
1. Ліганди		
F-, Cl-, ClO ₄ -, NO ₃ -, SO ₄ ²⁻ , CO ₃ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , CH ₃ COO-, NH ₃ , RNH ₂ .	Br-, Py, α,α'-Dipy, Urt	I-, (C ₆ H ₅) ₃ P, NCS-, (NH ₄ NCS)
2. Розчинники*		
H ₂ O, CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH, (C ₂ H ₅) ₃ N	C ₆ H ₅ CN, ДМФА, CH ₃ C(=O)CH ₃ , ДМСО	AcacH**, ДМГН**

Примітка: * — в тому випадку, коли вони входять до складу комплексної сполуки у молекулярній формі як ліганди; ** — виконують роль як розчинника, так і ліганду.

Таким чином, аналіз отриманих молекулярних форм (див. табл. 3, рис.), а також ступенів окиснення центрального атома кобальту і його лігандного оточення вказує на перспективність використання принципу ЖМКО під час прямого синтезу комплексів прогнозованого складу.

Висновки

1. Проведено аналіз літературних даних прямого синтезу координаційних сполук кобальту (II, III) з органічними лігандами в наведених середовищах.
2. Систематизовано фізико-хімічні характеристики протонних і апротонних органічних розчинників з використанням їх донорно-акцепторних властивостей.
3. Проаналізовано умови окиснення нульвалентного кобальту та зазначено, що препаративна їх значимість до кінця не виявлена за відсутності даних їх практичного виходу.
4. Запропоновано стійкість утворених комплексних сполук кобальту (II, III) в першому приближенні визначати ентальпією їх утворення з використанням принципу Пірсона (концепція ЖМКО), що дає змогу правильно підібрати окислювальну систему під час проведення прямого синтезу з використанням органічних розчинників.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Прямой синтез координационных соединений / [под. ред. акад. НАН Украины В. В. Скопенко]. — К. : Вентури, 1997. — 172 с.
2. Лаврентьев И. П. Окислительное растворение переходных металлов в жидкой фазе. Роль кислорода и оксидной пленки на поверхности / И. П. Лаврентьев, М. Л. Хидекель // *Успехи химии*. — 1983. — Т. 52, № 4. — С. 596—618.
3. Гарновский А. Д. Прямой синтез координационных соединений из металлов в неводных средах / А. Д. Гарновский, Ю. И. Рябухин, А. С. Кужаров // *Координационная химия*. — 1984. — Т. 10, № 8. — С. 1011—1033.
4. Прямой синтез координационных соединений из нульвалентных металлов и органических лигандов / [А. Д. Гарновский, Б. И. Харисов, Г. Гохон-Зоррилла, Д. А. Гарновский] // *Успехи химии*. — 1995. — Т. 64, № 3. — С. 215—236.
5. Курсков С. Н. Влияние лигандов на степень окисления металлов при прямом синтезе комплексов железа и кобальта / С. Н. Курсков // *Координационная химия*. — 1987. — Т. 13, № 8. — С. 1082—1084.
6. Прямой синтез, строение и свойства комплексных соединений меди (II), кобальта (II) и никеля(II) с монозамещенными тетразолами / [М. М. Дегтярик, А. П. Мосалкова, О. А. Ивашкевич, П. Н. Гапоник] // *Вестник БГУ*. — 2009. — Сер. 2. — № 2. — С. 6—11.
7. Окисление переходных металлов в жидкой фазе. Сообщение 2. Прямой синтез комплексов кобальта, никеля и меди с ацетонитрилом, диметилформамидом, диметилсульфоксидом и диметилацетамидом / [С. Н. Курсков, И. Н. Ивлева, И. П. Лаврентьев и др.] // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* — 1976. — № 7. — С. 1442—1448.
8. Окисление переходных металлов в жидкой фазе. Сообщение 3. Прямой синтез хелатных комплексов металлов I A и VIII групп / [С. Н. Курсков, И. Н. Ивлева, И. П. Лаврентьев, М. Л. Хидекель] // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* — 1977. — № 8. — С. 1708—1711.
9. Летучий Я. А. Исследование окисления Fe, Co, Ni, Cu в системах L — галоидуглеводород, где L = пиридин-N-оксид, триметиламин-N-оксид, диметилсульфоксид, трифенилфосфиноксид / Я. А. Летучий, И. П. Лаврентьев, М. Л. Хидекель // *Координационная химия*. — 1982. — Т. 8, № 11. — С. 1477—1484.
10. Невесенко Н. Д. Взаимодействие металлического кобальта с тиоцианатом аммония в апротонных растворителях / Н. Д. Невесенко, В. Н. Кокозей, В. В. Скопенко // *Журнал неорганической химии*. — 1986. — Т. 31, № 8. — С. 2062—2064.
11. Скопенко В. В. Взаимодействие кобальта и никеля с азотсодержащими основаниями в уксусной кислоте / В. В. Скопенко, В. Н. Кокозей // *Укр. хим. журнал*. — 1980. — Т. 46, № 1. — С. 3—4.
12. Скопенко В. В. Взаимодействие меди и ее оксида с азотсодержащими основаниями в уксусной кислоте / В. В. Скопенко, В. Н. Кокозей // *ДАН УССР*. — 1979. — серия Б. — № 9. — С. 740—742.
13. Кокозей В. Н. Синтез и исследование некоторых смешанных комплексов кобальта(II) и никеля(II) / В. Н. Кокозей // *Укр. хим. журнал*. — 1979. — Т. 45, № 2. — С. 113—115.
14. Кокозей В. Н. Смешанные комплексы меди(II) с некоторыми аминами / В. Н. Кокозей, В. А. Павленко // *Укр. хим. журнал*. — 1978. — Т. 44, № 9. — С. 921—924.
15. А. с. 1175873 СССР, МКИ⁸⁵ С 01 G 51/00, 53/00. Способ получения аминотиоцианата или амингалогенида кобальта или никеля // В. В. Скопенко, Н. Д. Невесенко, В. Н. Кокозей. — № 3601651/23-26; заявл. 08.06.83; опубл. 30.08.85, Бюл. № 32.
16. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность / Дж. Хьюи. — М. : Химия, 1987. — С. 212—236.
17. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах / В. Гутман. — М. : Мир, 1971. — 220 с.
18. Ширшова Л. В. Окислительное растворение серебра в системе ДМСО — HBr / Л. В. Ширшова, И. П. Лаврентьев // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* — 1990. — № 11. — С. 2625—2627.
19. Голосова О. П. Комплексообразование хлорида кобальта(II) с атолами в неводных растворителях — 02.00.01. — неорг. химия. — Дис... канд. хим. наук. — Днепропетровск. — 1983. — 168 с.
20. Бовыкин Б. А. Теоретические основы направленного синтеза биологическиактивных координационных соединений, индуцирующих транспорт анионов хлора через бислоиные липидные мембраны / Б. А. Бовыкин, А. М. Омельченко, Т. В. Сытник // *Днепропетровск*, 1988. — 60 с. — Деп. в Укр. НИИТИ. — 19.09.88.
21. Гуриянов Е. Н. Донорноакцепторная связь / Е. Н. Гуриянов, И. Н. Гольдштейн, И. П. Ромм. — М. : Химия, 1973. — 397 с.

Діденко Наталія Олександрівна — старший викладач кафедри фармацевтичної хімії.
Вінницький національний медичний університет імені М. І. Пирогова, Вінниця;
Ранський Анатолій Петрович — д-р хім. наук, професор, завідувач кафедри хімії та хімічної технології,
ranskiy@gmail.com.
Вінницький національний технічний університет, Вінниця

N. O. Didenko¹
A. P. Ranskyi²

Direct synthesis of complexes from zerovalent cobalt and organic compounds

¹National Pirogov Memorial Medical University

²Vinnitsia National Technical University

The analysis of the systems of literary data in relation to the synthesis of complex connections from zerovalent cobalt and organic oxidizing systems taking into account the degree of oxidization of cobalt and donor-acceptor nature of organic solvent within the framework of conception of "hard" and "soft" acids and bases is conducted in the paper.

Keywords: zerovalent cobalt, donor-acceptor organic solvents, "hard" and "soft" acids and bases.

Didenko Natalia O. — Senior Lecturer of the Chair of Pharmaceutical Chemistry;
Ranskyi Anatolii P. — Dr. of Chemistry, Professor, Head of the Chair of Chemistry and Chemical Technology,
ranskiy@gmail.com

Н. А. Диденко¹
А. П. Ранский²

Прямой синтез комплексов из нольвалентного кобальта и органических соединений

¹Вінницький національний медичний університет імені Н. І. Пирогова

²Вінницький національний технічний університет

Проведен системный анализ литературных данных по синтезу комплексных соединений из нольвалентного кобальта и органических окислительных систем с учетом степени окисления кобальта и донорно-акцепторной природы органического растворителя в рамках концепции ЖМКО.

Ключевые слова: нольвалентный кобальт, донорно-акцепторные органические растворители, «жесткие» и «мягкие» кислоты и основания.

Диденко Наталья Александровна — старший преподаватель кафедры фармацевтической химии;
Ранский Анатолий Петрович — д-р хим. наук, профессор, заведующий кафедрой химии и химической технологии, ranskiy@gmail.com