

ISSN 0044—4618

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ЖУРНАЛ ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

ТОМ 81

ВЫПУСК 5

МАЙ

2008



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
«НАУКА»

КОРРЕЛЯЦИЯ СПЕКТРОВ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА И СПЕКТРОВ $d-d$ -ПЕРЕХОДОВ РАСТВОРОВ БРОМИДА КОБАЛЬТА(II) В ТРИМЕТИЛФОСФАТЕ

© Т.С.Маркова, О.В.Януш

Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров

Поступило в Редакцию 2 июня 2006 г.

Методом электронной спектроскопии исследованы растворы бромида кобальта(II) в триметилфосфате при 20 и 60 °C.

Сведения о спектрах переноса заряда (ПЗ) и $d-d$ -переходах комплексов переходных металлов в зависимости от состава межстекольной полимерной матрицы необходимы при разработке современного светорегулирующего и энергосберегающего остекления. Триметилфосфат (ТМР) известен как пластификатор полимеров, используемых для этой цели. Обладая высоким донорным числом и низкой сольватирующей способностью по отношению к галогенид-ионам, он позволяет изучить свойства всего многообразия комплексов кобальта (II) и установить общие закономерности их взаимных превращений в зависимости от температуры, что необходимо для оптимизации свойств хромогенных материалов.

Спектры ПЗ галогенидных комплексов переходных металлов возникают в результате возбуждения электронов на σ - и π -связывающих или несвязывающих орбиталях, преимущественно лигандного характера с переходом их на вакантные σ - и π -разрыхляющие орбитали, локализованные, главным образом, на центральном атоме металла [1]. Спектры ПЗ тетрагалогенидных комплексов кобальта $[\text{CoHal}_4]^{2-}$ (где Hal – галогенид-ион) были детально изучены в кристаллах [2–4] и растворах [3, 4]. Однако закономерности изменения спектрального положения и интенсивности полос ПЗ в зависимости от координационного числа металла и ковалентности связи М–L [2–5], а также принадлежность спектров ПЗ и $d-d$ -переходов одним и тем же комплексам практически не были установлены. В то же время эти вопросы имеют принципиальный характер при разработке светорегулирующих материалов [6–8], поскольку спектры ПЗ могут быть использованы для экранирования нежелательного коротковолнового излучения Солнца.

Для изучения спектроскопических особенностей и корреляций полос поглощения ПЗ и $d-d$ -переходов для каждого типа комплексов (разной симметрии и с различным числом галогенид-ионов) в качестве модельной системы, где четко проявляется каждый тип комплекса [9, 10], были выбраны растворы бромидных комплексов кобальта (II) в ТМР. Кроме того,

этот растворитель является одним из пластификаторов полимеров, пригодных для создания светорегулирующих устройств.

Реальные термохромные системы (растворы и пленки) с переменным светопропусканием, для создания которых могут быть использованы результаты данного исследования, в качестве неотъемлемого компонента должны содержать воду [7, 8, 11] и быть высококонцентрированными по содержанию пигментов ($0.1\text{--}1.0\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$). Поэтому дополнительной задачей исследования было изучение закономерностей комплексообразования в зависимости от содержания воды в системе.

Экспериментальная часть

Для приготовления растворов нитрата $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}]$, либо бромида кобальта $(\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ в ТМР с добавками LiBr использовали названные соли марки «чистый», концентрацией $0.5\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$. Соответственно такие растворы содержали не менее $3\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ H_2O . Содержание безводного LiBr варьировали в интервале его растворимости $0\text{--}7.5\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$. В дальнейшем такие системы будем обозначать как $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\text{--LiBr}\text{--TMR}$.

Для выяснения роли воды при комплексообразовании ее добавляли в безводную систему $\text{CoBr}_2\text{--LiBr}\text{--TMR}$ в количестве $0\text{--}13\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$. Безводный бромид кобальта получали прокаливанием $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при $130\text{--}140^\circ\text{C}$ в течение 8 ч.

Предварительно по данным ИК спектроскопии растворов ТМР– H_2O (аналитическая частота 3350 см^{-1}) было показано, что 1 моль ТМР способен связывать до 0.25 моль воды; при большем содержании воды характер ее вхождения изменяется, о чем говорит излом на кривой зависимости оптической плотности, измеренной на частоте $\nu = 3350\text{ см}^{-1}$, от концентрации воды. Триметилфосфат, высушенный в течение 400 ч над обезвоженным (в течение 7 ч при 200°C MgSO_4 , очищали перегонкой под вакуумом. Полученный таким образом раствор содержал, по резуль-

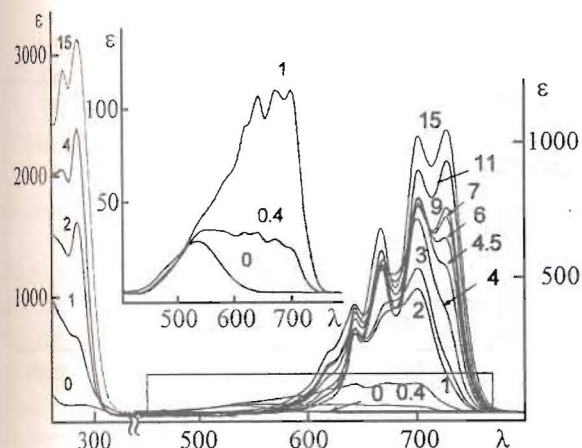


Рис. 1. Спектры поглощения «свежеприготовленных» растворов $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{LiBr} - \text{TMP}$, на вставке – спектры $\text{Br}/\text{Co} = 0-1$.

$T = 20^\circ\text{C}$, $c_{\text{Co}} = 0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

ϵ – молярный коэффициент экстинкции ($\text{л} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$), λ – длина волны (нм); то же для рис. 3, 7.

Цифры у кривых – отношения исходных молярных концентраций Br/Co ; то же для рис. 2.

Диапазон 200–350 нм – спектры ПЗ, 400–900 нм – d-d-переходов.

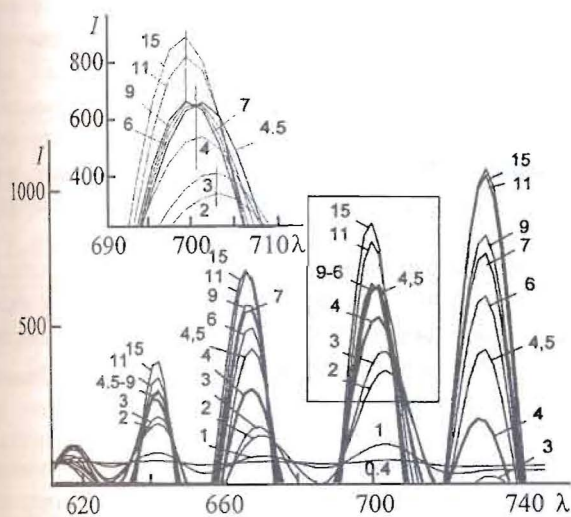


Рис. 2. Вторые производные спектров d-d-переходов растворов $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{LiBr} - \text{TMP}$.

I – интенсивность (отн.ед.), λ – длина волны (нм).

татам измерения ИК спектров, менее $0.25 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{H}_2\text{O}$. Исследование влияния добавок воды имело также практический интерес, поскольку увеличение ее содержания способно приводить к повышению эффективности термохромных материалов [7, 8].

Синтез растворов бромидов кобальта(II) в TMP проводили при 60°C и исследовали «свежеприготовлен-

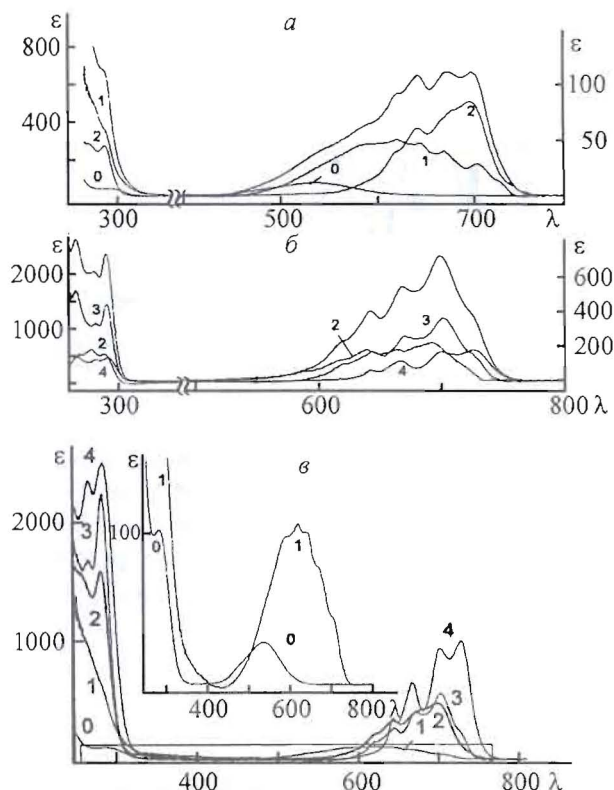


Рис. 3. Примеры разложения спектров поглощения растворов $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{LiBr} - \text{TMP}$ при Br/Co 1 (а) и 4 (б) на составляющие в видимой области (d-d-переходы) и УФ (ПЗ) ($c_{\text{Co}} = 0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$), а также контуры индивидуальных спектральных форм (в).

Цифры у кривых – число бромид-ионов в комплексах: 0 – $[\text{Co}(\text{TMP})_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}]^{2+}$, 1 – $[\text{Co}(\text{TMP})_x(\text{H}_2\text{O})_{5-x}\text{Br}]^+$, 2 – $[\text{Co}(\text{TMP})_2\text{Br}_2]$, 3 – $[\text{Co}(\text{TMP})\text{Br}_3]^-$, 4 – $[\text{CoBr}_4]^{2-}$; то же для рис. 4.

ные» образцы (измерения спектров d-d-переходов и ПЗ проводили в течение 1–2 ч после синтеза), поскольку растворы неустойчивы. С течением времени и в особенности при повышении температуры в них происходят процессы выделения твердой фазы, представляющей собой, по результатам изучения ИК спектров, продукт взаимодействия бромида лития с TMP (при добавлении бромида лития в TMP в ИК спектре TMP появляется полоса в области 3350 см^{-1} , исчезающая при выпадении твердой фазы). Эти реакции, медленно (сутки и недели) протекающие в системах при комнатной температуре и ускоряющиеся при ее повышении, контролировали путем регистрации электронных спектров поглощения через определенные интервалы времени, в частности, через каждые 15–20 мин в ходе прогрева при 100°C до установления в растворах стабильного химического

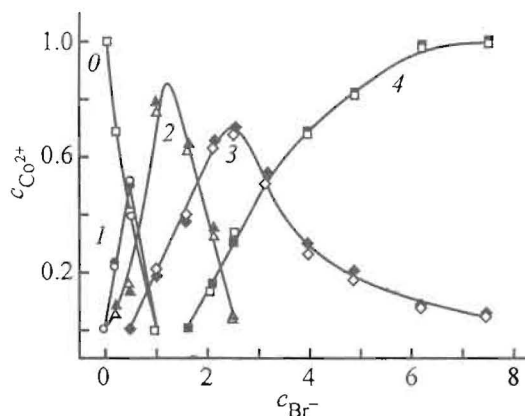


Рис. 4. Диаграмма содержания комплексов в растворах $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – LiBr – TMP при 20°C , рассчитанная на основании результатов разложения спектров на составляющие в видимой области ($d-d$ -переходы – «заполненные» символы) и УФ (ПЗ – «незаполненные» символы).

$c_{\text{Co}^{2+}}$ – концентрация ионов кобальта(II) (моль·л $^{-1}$),
 c_{Br^-} – концентрация бромид-ионов (моль·л $^{-1}$).

равновесия. Обнаружено, что в безводной системе CoBr_2 – LiBr – TMP процессы разрушения высокогалогенидных анионных комплексов и образования низкогалогенидных катионных идут быстрее, чем в системе $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – LiBr – TMP , содержащей воду.

ИК и электронные спектры поглощения растворов записывали на компьютеризированных спектрофотометрах Specord M-80 и Specord M-40 при спектральной ширине щелей от 20 до 40 см $^{-1}$, при 20 и 60°C в кюветах, изготовленных из стеклообразного кварца, либо флюорита, термостатируемых с точностью до 1 град.

Спектральные формы индивидуальных комплексов выделяли из исходных электронных спектров с использованием метода Уоллеса–Каца [12], который сводился к определению числа линейно независимых строк матрицы, составленной из значений оптической плотности на фиксированных частотах по каждому экспериментальному спектру, что позволяло объективно оценить число комплексов, сосуществующих в растворах. Для более точного определения структуры полос поглощения ПЗ и $d-d$ -переходов анализировали четные производные исходных спектров.

Коэффициенты экстинкции наиболее интенсивных полос поглощения выделенных контуров, принадлежащих индивидуальным комплексам, были рассчитаны с помощью уравнения баланса:

$$\sum \frac{D_i}{\epsilon_i} = c_{\text{MCo}^{2+}}, \quad (1)$$

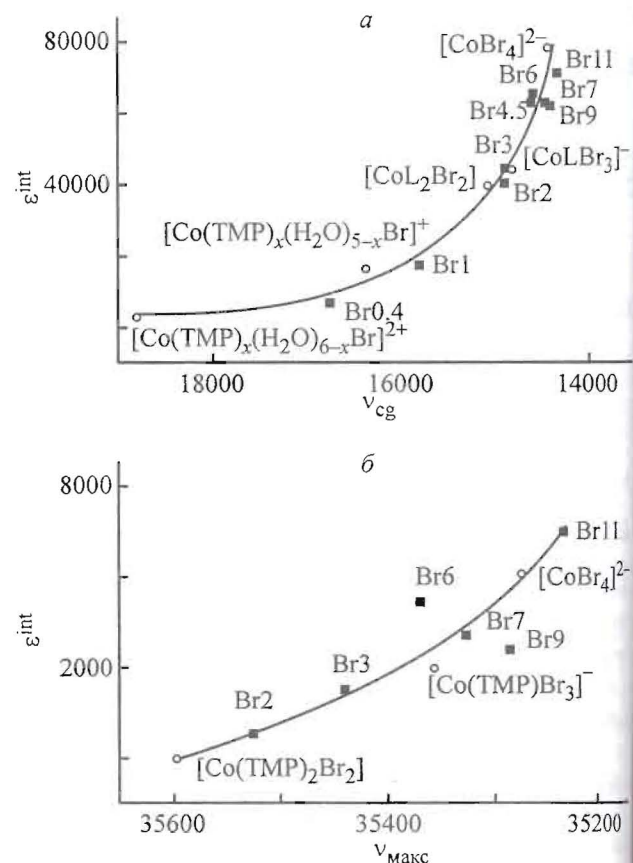


Рис. 5. Корреляция зависимостей коэффициентов экстинкции от положения максимума для полос $d-d$ -переходов (а) и ПЗ (б) в выделенных контурах указанных комплексов (незаполненные символы) и исходных спектров растворов $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – LiBr – TMP (заполненные символы; BrN – отношение исходных молярных концентраций Br/Co в растворах).

ϵ^{int} – интегральный молярный коэффициент экстинкции (л·м·см $^{-1}$ ·моль $^{-1}$), ν_{cg} – положение центра тяжести полосы поглощения (см $^{-1}$), ϵ_{max} – молярный коэффициент экстинкции в максимуме (л·м·см $^{-1}$ ·моль $^{-1}$), ν_{max} – частота максимума (см $^{-1}$).

где D_i – оптическая плотность в максимуме полос поглощения; ϵ_i – пиковый коэффициент экстинкции (л·м·см $^{-1}$ ·моль $^{-1}$), $c_{\text{MCo}^{2+}}$ – общая концентрация кобальта в растворе, моль·л $^{-1}$.

Исследования положения центров тяжести λ_{cg} выделенных полос

$$\lambda_{\text{cg}} = \frac{\int_{400}^{800} D(\lambda) \lambda d\lambda}{\int_{400}^{800} D(\lambda) d\lambda}, \quad (2)$$

интегрального коэффициента экстинкции

$$\epsilon^{\text{int}} = \int \epsilon(\lambda) d\lambda, \quad (3)$$

Спектроскопические характеристики полос поглощения ПЗ и $d-d$ -переходов комплексов, выделенных в системе $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{LiBr} - \text{TMP}$ при 20°C

Тип комплекса	$\lambda_{\text{макс}}$, нм,	$\lambda_{\text{сг}}$, нм,	$\epsilon_{\text{макс}}$	$\epsilon^{\text{int}} \cdot 10^{-3}$,	$\Delta\lambda_{\text{eff}}$, нм,	$\nu_{\text{макс}}$,	$\epsilon_{\text{макс}}$,
	± 1 нм	± 1 нм	л·см ⁻¹ ·моль ⁻¹		± 1 нм	см ⁻¹	л·см ⁻¹ ·моль ⁻¹
	Полосы поглощения <i>d-d</i> -переходов					Полосы поглощения ПЗ	
[Co(TMP) _x (H ₂ O) _{6-x}] ²⁺	537	532	28.5±0.5	2.9±0.1	100	—	—
[Co(TMP) _x (H ₂ O) _{5-x} Br] ⁺	590	611	100±10	16±2	150	—	—
[Co(TMP) ₂ Br ₂]	697	664	480±50	40.1±0.9	93	35600	1500±80
[Co(TMP)Br ₃] ⁻	702	678	560±10	41.5±0.8	61	35360	2000±90
[CoBr ₄] ²⁻	727	693	1000±50	77±4	82	35270	2500±100

* ϵ^{int} – интегральный коэффициент экстинкции, определенный по уравнению (3), $\nu_{\text{макс}}$ – положение максимума $\nu_{\text{макс}}$ определялось для наиболее низкочастотной полосы ПЗ.

и эффективной полуширины полос поглощения $d-d$ -переходов

$$\Delta\lambda_{\text{eff}} = \left[\int D(\lambda) d\lambda / D_{\text{макс}} \right] \quad (4)$$

(интегралы вычислялись в пределах контура полосы) в зависимости от содержания бромид-ионов в растворах служили для получения дополнительной информации о свойствах комплексов.*

Характер изменения спектров поглощения свежеприготовленных растворов $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{LiBr} - \text{TMP}$ с увеличением концентрации бромид-ионов показан на рис. 1. В видимой области наблюдаются полосы поглощения, относимые к «внутренним» $d-d$ -переходам иона кобальта(II) в комплексах октаэдрической $[\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow \text{T}_{1g}(\text{P})]$, диапазон 460–520 нм, либо тетраэдрической $[\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow \text{T}_1(\text{P})]$, диапазон 550–750 нм, симметрии. В УФ диапазоне расположены спектры ПЗ, обусловленные «внутрилигандными переходами» (200–250 нм) [13, 14] и переходами между молекулярными орбиталями, локализованными соответственно на ионах лиганда и металла, в комплексах кобальта (II) (250–320 нм) [2–4].

Изучение четных производных спектров, особенно в области $\nu_{\text{макс}} = 700$ нм (рис. 2), и анализ методом Уоллеса–Каца [12] позволили выявить четыре типа комплексов во всем исследованном интервале концентраций бромид-ионов. При этом в диапазоне отношений $\text{Br}/\text{Co} = 4.5\text{--}15$ установлено существование всего двух форм – $[\text{CoBr}_4]^{2-}$ и $[\text{Co}(\text{TMP})\text{Br}_3]^-$. Примеры разложения спектров системы $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{LiBr} - \text{TMP}$ на составляющие их контуры приведены на рис. 3.

* Математическую обработку спектров и их разложение на составляющие проводили с использованием Matlab 6.0 и MicroCal Origin 7.1.

В результате в видимой области были выделены спектральные формы, принадлежащие комплексам, $[\text{Co}(\text{TMP})_2\text{Br}_2]$, $[\text{Co}(\text{TMP})\text{Br}_3]^-$ и $[\text{CoBr}_4]^{2-}$, и менее надежно – спектральные формы, принадлежащие ориентировочно $[\text{Co}(\text{TMP})_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}]^{2+}$ и $[\text{Co}(\text{TMP})_x(\text{H}_2\text{O})_{5-x}\text{Br}]^+$, в которых отношение $\text{TMP}/\text{H}_2\text{O}$ не удалось определить. Оказалось, что проведенное таким образом разложение в видимом диапазоне при применении одной и той же процедуры обработки спектров во всем исследованном диапазоне длин волн (200–900 нм) автоматически приводит к получению постоянных (не зависящих от состава раствора) спектральных форм для выделенных комплексов как в видимой области, так и в УФ. Спектральные формы полос поглощения, полученные в УФ и видимом диапазонах, представлены на рис. 3, в, а диаграмма содержания комплексов, построенная с использованием уравнения (1) – на рис. 4.

Косвенным подтверждением справедливости полученной диаграммы (рис. 4) является характер зависимостей эффективной полуширины $\Delta\lambda_{\text{eff}}$ и интенсивностей спектров в максимуме от состава композиции. Исследования показали, что обогащение раствора одним типом комплексов, т.е. в отсутствие эффекта перекрытия полос поглощения разных комплексов, приводит к уменьшению $\Delta\lambda_{\text{eff}}$ и появлению относительно узких интенсивных полос в соответствии с диаграммой содержания комплексов, как для спектров ПЗ, так и для спектров $d-d$ -переходов. Спектроскопические характеристики полос поглощения $d-d$ -переходов и спектров ПЗ (последние определены с меньшей точностью ввиду перекрытия с полосами внутрилигандных переходов) комплексов, выделенных в системе $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{LiBr} - \text{TMP}$, приведены в таблице.

Совпадение данных о содержании комплексов (рис. 4), полученных в результате анализа спектров ПЗ и $d-d$ -переходов, свидетельствует о принадлеж-

ности спектров в УФ и видимом диапазонах одним и тем же комплексам. При изменении состава комплексов в зависимости от происходящих изменений силы поля лигандов и симметрии окружения наблюдается корреляция в поведении спектральных свойств полос $d-d$ -переходов и ПЗ (см. таблицу, рис. 5). При последовательном замещении лигандов триметилфосфата ионами брома во внутренней координационной сфере комплексов кобальта тетраэдрической симметрии происходит постепенное увеличение коэффициентов экстинкции полос поглощения $d-d$ -переходов и ПЗ (приблизительно в 2 раза как для пиковых коэффициентов экстинкции низкочастотных максимумов в спектрах ПЗ, так и для интегральных коэффициентов экстинкции полос поглощения $d-d$ -переходов), сопровождающееся их длинноволновым смещением.

Наблюдаемую корреляцию можно объяснить тем, что при ПЗ электрон переходит с молекулярной орбитали лиганда [2] на тот же самый возбужденный уровень d -оболочки Co^{2+} , что и при $d-d$ -переходе. Низкочастотный сдвиг полос поглощения $d-d$ -переходов можно интерпретировать как следствие ослабления поля лигандов по мере возрастания доли бромид-ионов в комплексе. Для исследованных полос поглощения $d-d$ -переходов величина сдвига положения центра тяжести ν_{cg} составляет 1300 см^{-1} при переходе от $[\text{Co}(\text{TMP})_2\text{Br}_2]$ к $[\text{CoBr}_4]^{2-}$, а для низкочастотных компонентов спектра ПЗ – $\sim 300 \text{ см}^{-1}$ (рис. 5). Разную величину смещения можно объяснить тем, что положение центра тяжести термина $^4A_2(F)$, с которого происходят $d-d$ -переходы по отношению к орбиталям бромид-ионов не остается постоянным при изменении состава комплексов.

Что касается интенсивности спектров, то в соответствии с общепринятой логикой [1] следовало ожидать возрастания сил осцилляторов $d-d$ -переходов по мере понижения симметрии комплексов в ряду $[\text{CoBr}_4]^{2-} > [\text{Co}(\text{TMP})_2\text{Br}_2] > [\text{Co}(\text{TMP})\text{Br}_3]^-$, что являлось бы вместе со смещением полос в область максимальной чувствительности человеческого глаза привлекательным при создании материалов с переменным светопропусканием. Однако, наблюдается противоположная тенденция (см. таблицу, рис. 5). Аналогичная закономерность получалась и в системе Co^{2+} ($0.05 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$)– LiBr ($14 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$)– LiCl ($0-10 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$)– H_2O , содержащей сильно различающиеся по силе поля лиганды Br^- и Cl^- ; где происходило монотонное понижение коэффициентов экстинкции полос поглощения в ряду $[\text{CoBr}_4]^{2-} > [\text{CoBr}_2\text{Cl}_2]^{2-} > [\text{CoBrCl}_3]^{2-} > [\text{CoCl}_4]^{2-}$ (рис. 6).

Сохранение высокой симметрии и «тонкой» структуры смешанных тетрагалогенидных комплексов можно объяснить известной делокализацией связей и обобществлением электронной плотности в координационных соединениях [1]. В комплексах $[\text{CoBr}_4]^{2-}$,

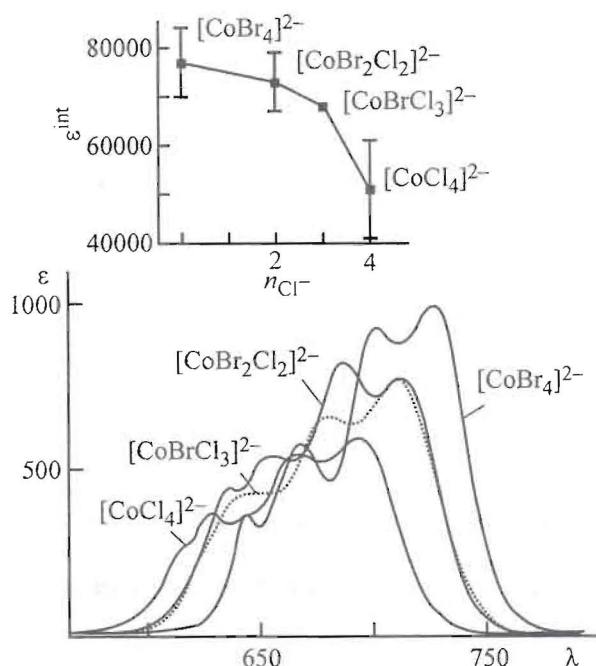


Рис. 6. Выделенные контуры в спектрах растворов Co^{2+} ($0.05 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$)– LiBr ($14 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$)– LiCl ($0-10 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$)– H_2O , а также уменьшение интегральных коэффициентов экстинкции полос $d-d$ -переходов этих комплексов при переходе от $[\text{CoBr}_4]^{2-}$ к $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ (на вставке). ϵ^{int} – интегральный молярный коэффициент экстинкции ($\text{нм} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$), n_{Cl^-} – число хлорид-ионов в комплексах, ϵ – молярный коэффициент экстинкции ($\text{л} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$), λ – длина волны (нм).

$[\text{Co}(\text{TMP})\text{Br}_3]^-$ и $[\text{Co}(\text{TMP})_2\text{Br}_2]$ сохранение строго тетраэдрической симметрии, а также близость TMP и бромид-ионов по способности к образованию ковалентных связей проявляются в том, что четные производные от спектров $d-d$ -переходов выявляют в первом приближении одни и те же максимумы для разных комплексов (рис. 2).

Установлено, что характер увеличения коэффициентов экстинкции по мере низкочастотного смещения $\nu_{\text{макс}}$ полос $d-d$ -переходов и ПЗ (рис. 5) является общим для всех исследованных растворов и описывается соотношением $\ln \epsilon^{\text{int}} \sim (-\nu_{\text{cg}})$. Объяснение этой общей зависимости может заключаться в увеличении степени перекрытия волновых функций по мере сближения собственных значений энергии, что приводит к возрастанию матричного элемента перехода, определяющего интенсивность полосы поглощения.

Необходимо отметить, что коэффициенты экстинкции комплексов $[\text{CoBr}_4]^{2-}$ для полос $d-d$ -переходов ($\epsilon_{727} = 1000 \pm 50 \text{ л} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$) и ПЗ ($\epsilon_{283} = 2500 \pm 100 \text{ л} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$) обладают характеристичностью и сохраняются в разных средах, например в этиловом

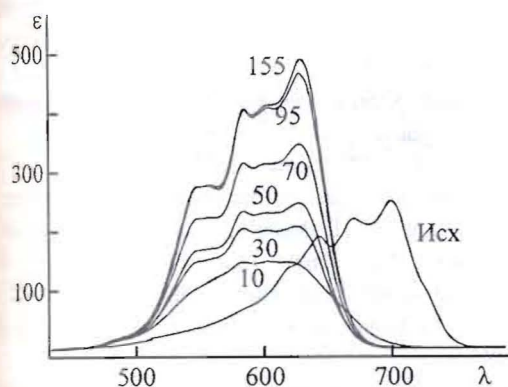


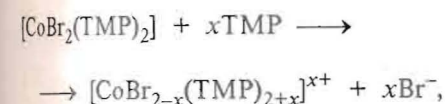
Рис. 7. Изменение спектров $d-d$ -переходов раствора $\text{TMR-Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$)– LiBr ($1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) ($\text{Br/Co}=2$) в ходе его прогрева при 100°C с образованием промежуточного комплекса (10) и $[\text{Co(TMP)}_4]^{2+}$ (30, 50, 70, 95 и 155).

Кривая «исх» соответствует спектру свежеприготовленного раствора.

Цифры у кривых – время прогрева (мин).

спирте, воде и ТМР. Внешнесферное влияние растворителя на комплекс $[\text{CoBr}_4]^{2-}$ проявляется лишь в незначительных (по сравнению с шириной полос) сдвигах положений максимумов, близких к наблюдаемым для переходных металлов в расплавах нитратов [15]. При этом максимальные сдвиги полос поглощения ПЗ (составляющие около 300 см^{-1} в исследованном ряду растворителей) оказываются на порядок больше, чем для $d-d$ -переходов (примерно 50 см^{-1} в том же ряду), что можно объяснить слабым влиянием молекул растворителя внешней сферы на хорошо экранированные уровни d -оболочки. Сдвиги же полос ПЗ определяются не только влиянием растворителя на энергию возбужденного состояния в d -оболочке, но и значительно более сильным влиянием на электроны лигандов.

В отличие от других высокодонорных растворителей (например, H_2O), ТМР обладает низкой по отношению к бромид-ионам сольватирующей способностью, в результате чего и ТМР, и бромид-ионы способны в равной степени участвовать в формировании внутренней координационной сферы. Оказалось, что в результате реакций ионизации



протекающих при прогревах, а также при длительном (более 1 мес) хранении растворов бромиды кобальта в ТМР при комнатной температуре в спектрах всех изученных бромидных систем (безводных и содержащих воду), а также $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ –ТМР, $\text{CoI}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ –ТМР, в спектрах образцов появляется

один и тот же контур (рис. 7, кривые 30, 50, 70, 95 и 155). Однако в растворах хлорида кобальта в ТМР при тех же условиях комплекса, отвечающий этому контуру, не образуется. Высокий коэффициент экстинкции ($\epsilon_{580} = 400 \text{ л} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$), его слабая зависимость от температуры, а также структурированность контура говорят в пользу тетраэдрического строения этого комплекса. Вероятнее всего, состав комплекса кобальта с ТМР, во внутреннюю координационную сферу которого не входит ни вода, ни NO_3^- , Br^- , I^- можно представить в виде $[\text{Co(TMP)}_4]^{2+}$.

Полученные результаты показали, что быстрее всего комплекс $[\text{Co(TMP)}_4]^{2+}$ образуется в системе с иодид-ионами. В случае бромидных растворов образованию $[\text{Co(TMP)}_4]^{2+}$ предшествует «промежуточный» (рис. 7, кривая 10) дополнительный комплекс (помимо $[\text{Co(TMP)}_4]^{2+}$ и комплексов свежеприготовленных растворов (рис. 3, в). В системе же с хлорид-ионами также образуется некий низкогалогенидный комплекс, который является устойчивым и не переходит в $[\text{Co(TMP)}_4]^{2+}$. Наблюдаемые закономерности можно объяснить большей прочностью связей кобальта с хлором, чем с бромом и тем более с иодом.

Результаты исследования спектров поглощения показали, что небольшие добавки воды, сравнимые с вводимыми через гидраты, в первые часы не приводят ни к уменьшению интенсивности, ни к изменению контуров, что объясняется гидратацией бромиды лития в растворах. Анализ изменения интенсивностей спектров данных систем в зависимости от соотношения масс воды и бромиды лития, аналогичный предложенному в работе [16], позволил определить среднее гидратное число бромиды лития, равное 4.06 ± 0.08 , что хорошо согласуется с данными, полученными другими методами [17].

Выводы

1. Показано, что спектры переноса заряда принадлежат тем же комплексам $[\text{Co(TMP)}_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}]^{2+}$, $[\text{Co(TMP)}_2\text{Br}_2]$, $[\text{Co(TMP)Br}_3]^-$ и $[\text{CoBr}_4]^{2-}$, что и $d-d$ -переходы.
2. Установлена корреляция в возрастании коэффициентов экстинкции и длинноволновом смещении полос переноса заряда и $d-d$ -переходов с увеличением степени ковалентности связей в ряду $[\text{Co(TMP)}_2\text{Br}_2] < [\text{Co(TMP)Br}_3]^- < [\text{CoBr}_4]^{2-}$.
3. Получена зависимость $\ln \epsilon^{\text{int}} \sim (-\nu_{\text{cg}})$, справедливая как для полос $d-d$ -переходов комплексов кобальта(II) октаэдрической и тетраэдрической симметрии, так и для полос переноса заряда тетраэдрических комплексов кобальта(II).
4. Найденные закономерности окажутся полезными при разработке высокоэффективного термохромного остекления.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Минобразования России (грант М04-3.6К-352).

Список литературы

- [1] Берсукер И.Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. Л.: Химия, 1987. 288 с.
- [2] Bird D.D., Day P. // J. Chem. Phys. 1968. V. 49. N 1. P. 392–403.
- [3] Orgel L.E. // Quarterly Rev. 1954. V. 8. N 4. P. 422–450.
- [4] Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений Т. 1, 2. М.: Мир, 1987.
- [5] Кондратенко А.В., Нейман К.М. // Квантовая химия и спектроскопия высоковозбужденных состояний: Координационные соединения переходных металлов. Новосибирск: Наука, 1990. 245 с.
- [6] Sone K., Fukuda Y. Inorganic Thermochromism. Berlin: Springer-Verlag, 1987. 164 p.
- [7] Yanush O., Halopenen I., Markova T. et al. // Proc. GPD. Conf. 18–21 June. 2001. Tampere, Finland. P. 815–817.
- [8] Arutjunjan R.E., Markova T., Halopenen I. et al. // Proc. SPIE «Advanced optical materials and devices». Tartu, Estonia, 6–9 July 2004. Tartu, 2005. V. 5946. P. 346–352.
- [9] Gutmann V., Fenkart K. // Monatshefte fur Chemie. 1967. Bd 98. N 1. S. 1–7.
- [10] Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах. М.: Мир, 1971. 220 с.
- [11] Кабанов В.О., Каранетян Г.О., Ермоленко Н.Н. и др. // Научно-технический прогресс в производстве стекла: Тез. докл. II Всесоюз. совещ. 1983. С. 167.
- [12] Берштейн И.Я., Каминский Ю.Л. // Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л.: 1975. 200 с.
- [13] Драго Р. Физические методы в химии. Т. 1, 2. М.: Мир, 1981.
- [14] Крюков А.И., Кучмий С.Я. Фотохимия комплексов переходных металлов. Киев.: Наук. думка, 1989. 240 с.
- [15] Волков С.В., Яцимирский К.Б. Спектроскопия расплавленных солей. Киев.: Наук. думка, 1977. 274 с.
- [16] Хвостова Н.О. Физико-химическое исследование растворов активированных солями кобальта(II) и никеля(II) для получения индикаторов на бумажной основе. Автореф. канд. дис. Л., 1984. 19 с.
- [17] Ohtaki H. // Monatshefte fur Chemie. 2001. Bd 132. N 11. S. 1237–12687.