

Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej

WIESŁAWA WOŁODKIEWICZ*

Wpływ położenia atomów chloru w pierścieniu benzenowym na właściwości dichlorobenzoatów Co(II) i Ni(II)

Influence of the chlorine atom position in benzene ring on the properties of Co(II) and Ni(II) dichlorobenzoates

WSTĘP

W literaturze chemicznej podano preparatykę i właściwości 2,6-dichlorobenzoesu Ba(II), otrzymanego jako 3,5-hydrat [1], a także 3,4-dichlorobenzoesu Ca(II) i Ba(II), otrzymanych jako związki uwodnione zawierające odpowiednio 3 i 4 cząsteczki wody [1]. Znane są również połączenia kwasów dichlorobenzoesowych z pierwiastkami ziem rzadkich i itru [2–5], ponadto otrzymano połączenia kwasów dichlorobenzoesowych z pierwiastkami *d*-elektronowymi: Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) i Cd(II) [6–11]. Dla wszystkich wymienionych metali określono warunki preparatyki oraz ich niektóre właściwości fizykochemiczne, a dla Co(II) i Ni(II) [7,10,11] oraz dla Cu(II) [8] rozwiązano struktury krystalograficzne.

Celem niniejszego artykułu jest ustalenie zależności niektórych właściwości fizykochemicznych od struktury kompleksów Co(II) i Ni(II) z kwasami 2,6-, 3,4- i 3,5-dichlorobenzoesowymi.

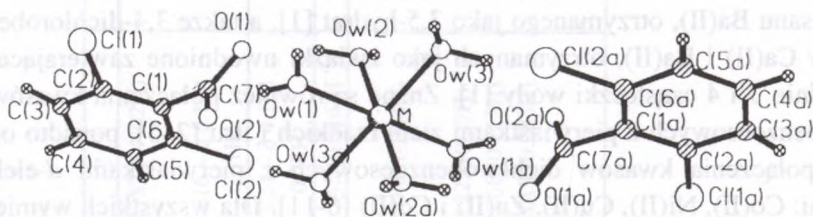
* Zakład Chemii Nieorganicznej i Ogólnej, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, 20-031 Lublin, Plac M. Curie-Skłodowskiej 3.

DYSKUSJA

Kompleksy Co(II) i Ni(II) z kwasami 2,6-, 3,4- i 3,5-dichlorobenzoesowymi otrzymano jako ciała stałe, krystaliczne, o barwie charakterystycznej dla uwodnionych jonów Co(II) i Ni(II). Stosunek molowy w kompleksach metal-ligand organiczny wynosi 1:2. Różny jest stopień uwodnienia.

2,6-dichlorobenzoesany Co(II) i Ni(II) otrzymano jako heksahydraty [6], 3,4-dichlorobenzoesany jako tetrahydraty [3], a 3,5-dichlorobenzoesany Co(II) i Ni(II) jako heptahydraty [11]. Kompleksy Co(II) i Ni(II) z danymi kwasami dichlorobenzoesowymi są izostrukuralne [7,10,11].

Budowę izostrukuralnych związków Co(II) i Ni(II) z kwasem 2,6-dichlorobenzoesowym oraz numerację atomów przedstawia rycina 1 [7]. Sfera koordynacyjna w omawianych kompleksach składa się z jonu centralnego Co(II) lub Ni(II), otoczonego sześcioma cząsteczkami wody, tworząc jon $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ lub $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Ligand organiczny znajduje się w zewnętrznej sferze kompleksu. Sfera koordynacyjna każdego kompleksu ma kształt nieco zniekształconego oktaedru z jonem centralnym w środku symetrii. Rozwiązanie struktury krystalicznej umożliwiło dokładne określenie wzorów cząsteczkowych kompleksów, które można zapisać w następującej postaci: $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]_2\text{L}_2$, gdzie M = Co(II) lub Ni(II), L – anion kwasu 2,6-dichlorobenzoesowego.



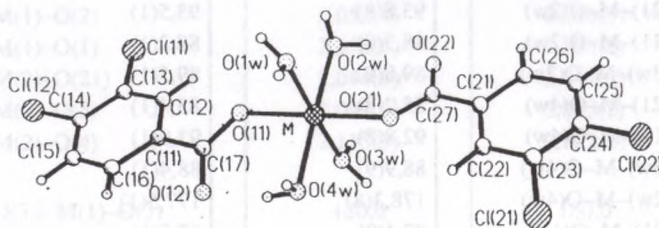
Ryc. 1. Struktura krystaliczna kompleksów Co(II) i Ni(II) z kwasem 2,6-dichlorobenzoesowym

Długości wiązań jon metalu–atomy tlenów pochodzących od wody wahają się w zakresie 2,064(2)–2,104(2) Å dla Ni(II). Również kąty $\text{O}-\text{M}-\text{O}$, gdzie M = Co(II) lub Ni(II) są bardzo zróżnicowane. Dla kompleksu Co(II) zmieniają się w zakresie 86,9(1)–94,6(1)°, a dla kompleksu Ni(II) 86,7(1)–93,4(1)° (Tab. 1).

Tab. 1. Wybrane długości wiązań (Å) i kąty (°) w kompleksach Co(II) i Ni(II) z kwasem 2,6-dichlorobenzoesowym

	[Co(H ₂ O) ₆] ₂ L ₂	[Ni(H ₂ O) ₆] ₂ L ₂
M–O(w ₁)	2,104(2)	2,057(2)
M–O(w ₂)	2,064(2)	2,058(2)
M–O(w ₃)	2,093(2)	2,051(2)
O(w ₁)–M–O(w ₂)	86,9(1)	86,7(1)
O(w ₁)–M–O(w ₃)	94,6(1)	93,4(1)
O(w ₂)–M–O(w ₃)	87,8(1)	86,9(1)

Rycina 2 przedstawia budowę izostrukuralnych kompleksów Co(II) i Ni(II) z kwasem 3,4-dichlorobenzoesowym [10]. Sfera koordynacyjna tych kompleksów składa się z jonu centralnego Co(II) lub Ni(II), związanego z dwoma ligandami organicznymi poprzez atomy tlenu grupy karboksylanowej oraz poprzez atomy tlenu z czterema cząsteczkami wody. W tych kompleksach aniony kwasu 3,4-dichlorobenzoesowego występują jako ligandy jednopozycyjne.



Ryc. 2. Struktura krystaliczna kompleksów Co(II) i Ni(II) z kwasem 3,4-dichlorobenzoesowym

Dzięki rozwiązanej strukturze kompleksom Co(II) i Ni(II) z kwasem 3,4-dichlorobenzoesowym przypisuje się wzór cząsteczkowy [ML₂(H₂O)₄], gdzie M = Co(II) lub Ni(II), L – anion kwasu 3,4-dichlorobenzoesowego.

Jony Co(II) i Ni(II) w tych kompleksach osiągają liczbę koordynacyjną 6, co jest bardzo typowe dla tych jonów, a ich sfera koordynacyjna ma kształt zniekształconego oktaedru. Długości wiązań jon metalu–atomy tlenu (grupa karboksylanowa) dla Co(II) wynoszą Co–O(21) 2,050(2) Å i Co(II)–O(11) 2,066(2) Å, dla Ni(II) Ni(II)–O(21) 2,039(3) Å; Ni(II)–O(11) 2,056(3) Å, nato-

miast długości wiązań jon metalu-atomy tlenu pochodzące od wody zmieniają się w zakresie dla Co(II) 2,078(2)–2,148(2) Å i dla Ni(II) 2,054(3)–2,111(3) Å (Tab. 2).

Kąty $\text{O}-\text{M}-\text{O}$, gdzie M = Co(II) lub Ni(II) zmieniają się w zakresie dla Co(II) 85,2(8)–93,8(2) ° i dla Ni(II) 85,4(1)–93,5(1) ° (Tab. 2).

Tab. 2. Wybrane długości wiązań (Å) i kąty (°) w kompleksach Co(II) i Ni(II) z kwasem 3,4-dichlorobenzoesowym

	[CoL ₂ · (H ₂ O) ₄]	[NiL ₂ · (H ₂ O) ₄]
M–O(21)	2,050(2)	2,039(3)
M–O(11)	2,066(2)	2,056(3)
M–O(1w)	2,148(2)	2,111(3)
M–O(2w)	2,133(2)	2,079(3)
M–O(3w)	2,078(2)	2,054(3)
M–O(4w)	2,134(2)	2,082(3)
O(21)–M–O(11)	176,0(8)	176,7(1)
O(21)–M–O(3w)	92,7(8)	93,1(1)
O(11)–M–O(3w)	90,7(8)	89,8(1)
O(21)–M–O(2w)	93,8(8)	93,5(1)
O(11)–M–O(2w)	88,3(8)	88,2(1)
O(3w)–M–O(2w)	89,8(9)	89,5(1)
O(21)–M–O(4w)	85,2(8)	85,4(1)
O(11)–M–O(4w)	92,8(8)	93,0(1)
O(3w)–M–O(4w)	88,9(9)	88,4(1)
O(2w)–M–O(4w)	178,3(8)	177,5(1)
O(21)–M–O(1w)	87,4(8)	87,5(1)
O(11)–M–O(1w)	89,4(8)	89,7(1)
O(3w)–M–O(1w)	177,8(9)	177,8(1)
O(2w)–M–O(1w)	88,0(9)	88,3(1)
O(4w)–M–O(1w)	93,4(9)	93,8(1)

W przypadku połączeń Co(II) i Ni(II) z kwasem 3,5-dichlorobenzoesowym cząsteczka każdego związku składa się z dwóch kompleksów: $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{L}_2[\text{ML}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, gdzie M = Co(II) lub Ni(II), L – anion kwasu 3,5-dichlorobenzoesowego. W kompleksie pierwszym jon centralny otoczony jest sześcioma cząsteczkami wody, całkowicie wypełniającymi jego sferę koordynacyjną. Kompleks ma kształt oktaedru, gdzie długości wiązań jon meta-

lu-atomy tlenu pochodzące od wody wahają się w zakresie 2,044(3)–2,110(3) Å dla Co(II) i 2,027–2,103(2) Å dla Ni(II) (Tab. 3).

Kąty $\text{O}-\text{M}-\text{O}$ zmieniają się w zakresie 87,9(2)–92,1(2) ° dla Co(II) i 88,3(1)–91,7(1) ° dla Ni(II) (Tab. 3) [11].

Kształt drugiego kompleksu jest podobny, przy czym sfera koordynacyjna jonu metalu wypełniona jest przez dwa ligandy organiczne (tu grupa karboksylowa kwasu 3,5-dichlorobenzoesowego występuje jako ligand jednopozycyjny) oraz przez cztery cząsteczki wody. Odległości jon metalu-atomy tlenu są bardzo różne. Długości wiązań Co(II)–atomy tlenu od grupy karboksylowej wynoszą 2,044(3)Å, a odległości Co(II)–atomy tlenu od wody wynoszą 2,049(3)Å i 2,115(3)Å, natomiast długości wiązań Ni(II)–atomy tlenu od grupy karboksylowej wynoszą 2,041(2)Å, a długości Ni(II)–atomy tlenu od wody wynoszą 2,035(2)Å i 2,102(2)Å (Tab. 3).

Tab. 3. Wybrane długości wiązań (Å) i kąty (°) w kompleksach Co(II) i Ni(II) z kwasem 3,5-dichlorobenzoesowym

	[Co(H ₂ O) ₆]L ₂	[Ni(H ₂ O) ₆]L ₂
	[CoL ₂ (H ₂ O) ₄]·4H ₂ O	[CoL ₂ (H ₂ O) ₄]·4H ₂ O
M(1)–O(3)	2,044(3)	2,027(3)
M(1)–O(2)	2,052(4)	2,050(3)
M(1)–O(1)	2,110(3)	2,103(2)
M(2)–O(21)	2,044(3)	2,041(2)
M(2)–O(5)	2,049(3)	2,035(2)
M(2)–O(4)	2,115(3)	2,102(2)
O(3)i–M(1)–O(3)	180,0	180,0
O(3)–M(1)–O(2)	92,1(2)	91,7(1)
O(3)–M(1)–O(1)	92,0(1)	91,7(1)
O(2)–M(1)–O(1)	89,4(2)	89,2(1)
O(3)–M(1)–O(2)i	87,9(2)	88,3(1)
O(3)i–M(1)–O(1)	88,0(1)	88,3(1)
O(2)i–M(1)–O(1)	90,6(2)	90,8(1)
O(1)i–M(1)–O(1)	180,0	180,0
O(21)i–M(2)–O(21)	180,0	180,0
O(21)–M(2)–O(5)	89,6(1)	89,9(1)
O(5)–M(2)–O(4)	91,1(1)	91,0(1)
O(21)–M(2)–O(5)i	90,4(1)	90,1(1)
O(21)–M(2)–O(4)	91,5(1)	91,9(1)
O(5)i–M(2)–O(4)	88,9(1)	89,1(1)
O(21)i–M(2)–O(4)	88,5(1)	88,1(1)

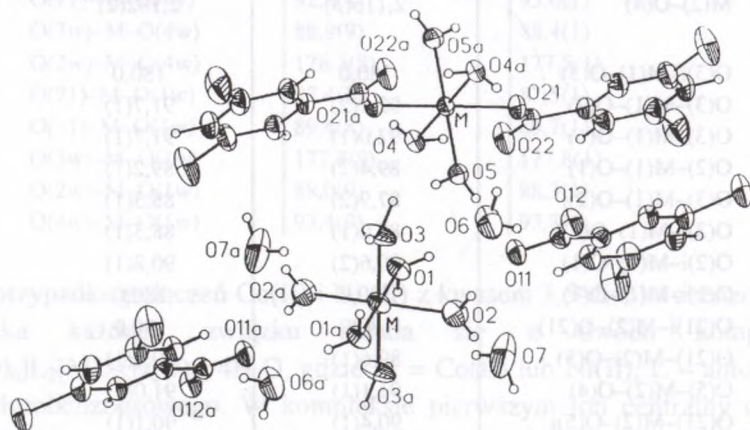
Również kąty O-M-O zmieniają się w dość szerokim zakresie: $88,5(1)$ – $91,5(1)^\circ$ dla Co(II) i $88,1(1)$ – $91,9(1)^\circ$ dla Ni(II) . W zewnętrznej sferze każdego kompleksu składającego się na cząsteczkę związku Co(II) lub Ni(II) z kwasem 3,5-dichlorobenzoesowym znajdują się cztery wspólne cząsteczki wody (woda zewnątrzsferowa).

Całe cząsteczki związku stabilizowane są siecią wiązań wodorowych, podobnie jak cząsteczki związków Co(II) i Ni(II) z kwasami 2,6- i 3,4-dichlorobenzoesowymi [7,10,11].

Wiązania jon metalu–atom tlenu w poszczególnych kompleksach mają różną długość. Wiązania jon metalu–atomy tlenu pochodzące od wody są w kompleksach Co(II) i Ni(II) z kwasem 3,4-dichlorobenzoesowym dłuższe niż wiązania jon metalu–atomy tlenu pochodzące od wody w kompleksach z kwasami 2,6- i 3,5-dichlorobenzoesowymi i zmieniają się w dość szerokim zakresie.

W kompleksach Co(II) i Ni(II) z kwasem 3,5-dichlorobenzoesowym najkrótsze są wiązania jon centralny–atomy tlenu pochodzące od wody, podobnie jak wiązania jon centralny–atomy tlenu od grupy karboksylanowej.

W kompleksach Co(II) i Ni(II) z poszczególnymi kwasami zawsze wiązania Ni(II) –atomy tlenu są krótsze od odpowiednich wiązań Co(II) –atomy tlenu i zmieniają się w bardzo wąskim zakresie, np.: w 2,6-dichlorobenzoesanie Co(II) długości wiązań Co(II) –atomy tlenu od wody zmieniają się w zakresie $2,064(2)$ – $2,104(2) \text{ \AA}$, a w kompleksie Ni(II) odpowiednie wiązania zmieniają się w zakresie $2,051(2)$ – $2,058(2) \text{ \AA}$.



Ryc. 3. Struktura krystaliczna kompleksów Co(II) i Ni(II) z kwasem 3,5-dichlorobenzoesowym

Jak wynika z przeglądu literaturowego związki Co(II) i Ni(II) ze względu na budowę sfery koordynacyjnej jonów metali można podzielić na trzy grupy.

Grupa I obejmuje kompleksy, gdzie sfera koordynacyjna wypełniona jest sześcioma cząsteczkami wody, a ligandy organiczne bądź nieorganiczne znajdują się w zewnętrznej sferze kompleksu. Ogólnie związkom tym można przypisać ogólny wzór $[M(H_2O)_6]^{2+}L_2$, gdzie M = jon Co(II) lub Ni(II), L – anionowy jednowartościowy ligand organiczny lub nieorganiczny

Grupa II to kompleksy, gdzie sferę koordynacyjną wypełniają ligandy organiczne lub nieorganiczne, a cząsteczki wody uzupełniają sferę koordynacyjną do liczby koordynacyjnej 6. Związkom tym przypisuje się wzór $[ML_n(H_2O)_{6-n}]$, gdzie M = Co(II) lub Ni(II) L – ligand jednopozycyjny, n – ilość ligandów organicznych lub nieorganicznych, jednopozycyjnych.

Grupa III to cząsteczki złożone z kompleksów typu I i II, połączone siecią wiązań wodorowych o ogólnym wzorze: $[M(H_2O)_6]^{2+}L_2[ML_n(H_2O)_{6-n}]$, gdzie M = Co(II) lub Ni(II), L – ligand n-pozycyjny organiczny lub nieorganiczny występujący jako anion (-).

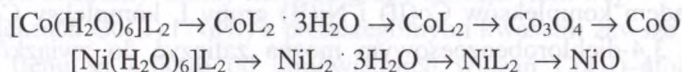
Omawiane kompleksy Co(II) i Ni(II) z kwasem 2,6-dichlorobenzoesowym są przykładem kompleksów Co(II) i Ni(II) grupy I, kompleksy Co(II) i Ni(II) z kwasem 3,4-dichlorobenzoesowym można zaliczyć do związków grupy II, kompleksy Co(II) i Ni(II) z kwasem 3,5-dichlorobenzoesowym są reprezentantami grupy III. Rozpuszczalność kompleksów Co(II) i Ni(II) z omówionymi kwasami jest różna. Najlepiej rozpuszczalnymi związkami są kompleksy Co(II) i Ni(II) z kwasem 2,6-dichlorobenzoesowym: rozpuszczalność wynosi odpowiednio $5,2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ i $6,8 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Nieco gorzej rozpuszczają się w wodzie w temperaturze pokojowej Co(II) i Ni(II) z kwasem 3,4-dichlorobenzoesowym. Rozpuszczalność ich wynosi $2,2\cdot 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ dla kompleksu Co(II) i $1,4\cdot 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ dla kompleksu Ni(II). Spośród omówionych związków najtrudniej rozpuszczają się 3,5-dichlorobenzoesany Co(II) i Ni(II), a ich rozpuszczalność wynosi odpowiednio $0,9\cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ i $1,5\cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$. To, że kompleksy Co(II) i Ni(II) z kwasem 2,6-dichlorobenzoesowym są tak dobrze rozpuszczalne w wodzie wyjaśnia jonowa budowa ich cząsteczek.

Omawiane związki różnią się trwałością termiczną (Tab. 4) i w różny sposób ulegają reakcji dehydratacji. Zarówno trwałość termiczna, jak i przebieg reakcji dehydratacji mają ścisły związek z budową strukturalną badanych związków [7,10,11].

Tab. 4. Temperatury trwałości termicznej kompleksów i temperatury tworzenia tlenków

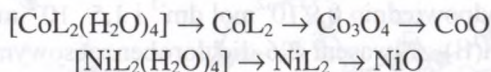
Kompleks	Temp. trwałości [K]	Temp. tw. Co ₃ O ₄ [K]	Temp. tw. tlenków [K]
2,6[Co(H ₂ O) ₆]L ₂	348	893	1163
2,6[Ni(H ₂ O) ₆]L ₂	368		833
3,4[CoL ₂ (H ₂ O) ₄]	368	903	1233
3,4[NiL ₂ (H ₂ O) ₄]	393		893
3,5[Co(H ₂ O) ₆][CoL ₂ (H ₂ O) ₄]4H ₂ O	348	1094	1300
3,5[Ni(H ₂ O) ₆][NiL ₂ (H ₂ O) ₄]4H ₂ O	373		1094

Izostrukturalne heksahydraty Co(II) i Ni(II) z kwasem 2,6-dichlorobenzoesowym są trwałe termicznie odpowiednio do temperatury 348K i 368K (Tab. 4), powyżej której ulegają dwustopniowej reakcji dehydratacji, a następnie kompleksy bezwodne rozkładają się do tlenków CoO i NiO [6]. Przebieg reakcji dehydratacji i przebieg rozkładu tych związków można przedstawić schematycznie:



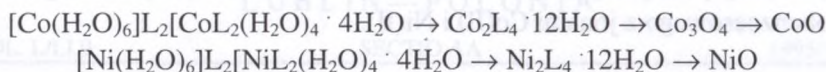
gdzie L – anion kwasu 2,6-dichlorobenzoesowego.

Tetrahydraty Co(II) i Ni(II) z kwasem 3,4-dichlorobenzoesowym są trwałe termicznie do temperatury 368K i 393K (Tab. 4) i powyżej tych temperatur ulegają jednostopniowej reakcji dehydratacji i przechodzą w związki bezwodne, które następnie rozkładają się do tlenków CoO i NiO według następujących schematów [9]:



Wysokowodnione izostrukturalne kompleksy Co(II) i Ni(II) z kwasem 3,5-dichlorobenzoesowym są trwałe termicznie do temperatury odpowiednio 348K i 373K, powyżej której tracą po dwie cząsteczki wody, a następny etap reakcji dehydratacji połączony jest z reakcją rozkładu liganda organicznego. Ten przebieg reakcji dehydratacji omawianych związków spowodowany jest różnym sposobem wiązania wody w cząsteczkach.

Jako końcowe produkty rozkładu otrzymuje się tlenki: CoO i NiO [11].



Najbardziej trwałymi termicznie spośród omawianych kompleksów są połączenia Co(II) i Ni(II) z kwasem 3,4-dichlorobenzoesowym, najmniej trwałymi z kwasem 2,6-dichlorobenzoesowym; według wzrastającej trwałości kompleksy Co(II) i Ni(II) można ustawić w szeregu



Na różną trwałość termiczną omawianych kompleksów ma wpływ różny sposób wiązania wody hydratacyjnej, różna długość wiązań jon metalu–atomy tlenu, a ponadto cała sieć wiązań wodorowych [7,10,11] wpływająca w znaczny sposób na trwałość kompleksów. W przypadku każdej pary kompleksów Co(II) i Ni(II) z poszczególnymi kwasami obserwuje się wyższą trwałość termiczną kompleksów Ni(II) (Tab. 4). Jak przedstawiono w tabelach 1–3 najczęściej długość wiązania Ni(II)–atomy tlenu jest mniejsza od długości odpowiednich wiązań Co(II)–atomy tlenu. Różnice te wahają się w przedziale 0,01–0,05 Å i one mogą być przyczyną większej trwałości kompleksów Ni(II) w porównaniu z odpowiednimi kompleksami Co(II), ponieważ wraz ze zmianą długości zmienia się energia wiązania.

Końcowymi produktami rozkładu każdego badanego kompleksu są odpowiednio tlenki Co(II) lub Ni(II). Temperatura ich powstawania rośnie w następującym szeregu (Tab. 4):



W przypadku rozkładu termicznego kompleksów Co(II) z omawianymi kwasami stwierdzono powstawanie Co_3O_4 jako produktu przejściowego, a temperatura jego tworzenia w zależności od liganda organicznego zmienia się w sposób analogiczny, jak temperatura tworzenia tlenku Co(II).

Z zestawienia niektórych właściwości oraz budowy kompleksów Co(II) i Ni(II) z kwasami 2,6-, 3,4- i 3,5-dichlorobenzoesowymi wynika, że zmiana położenia atomów chloru w pierścieniu benzenowym w stosunku do grupy karboksylanowej wpływa wyraźnie na zmianę struktury kompleksów, a co za tym idzie na ich właściwości fizykochemiczne. Związane to jest ze zmianą gęstości chmury elektronowej na węglu grupy karboksylanowej, ze zmianą jej deforma-

cji wywołanej polaryzacją, a przez to różnym sposobem wiązania liganda dichlorobenzoesowego z jonami Co(II) i Ni(II).

LITERATURA

- [1] *Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie Bd.9*, Springer Verlag, Berlin 1926.
- [2] Brzyska W., Świta E., *Polish J. Chem.*, 67, 609(1993).
- [3] Brzyska W., Świta E., *Polish J. Chem.*, 67, 1003(1993).
- [4] Brzyska W., Świta E., *Thermochim. Acta*, 231, 135(1994).
- [5] Brzyska W., Świta E., *Thermochim. Acta*, 225, 191(1995).
- [6] Brzyska W., Wołodkiewicz W., *Thermochim. Acta*, 242, 131(1994).
- [7] Wołodkiewicz W., Brzyska W., Rzączyńska Z., Głowiak T., *Polish J. Chem.*, 69, 1392(1995).
- [8] Brzyska W., Wołodkiewicz W., Rzączyńska Z., Głowiak T., *Monatsh.* 126, 285(1995).
- [9] Brzyska W., Wołodkiewicz W., *Polish J. Chem.*, 69, 1109(1995).
- [10] Brzyska W., Głowiak T., Wołodkiewicz W., *VII-th Winter School of Coord. Chem.*, Karpacz 1994, Confer. Mat. p.46.
- [11] Wołodkiewicz W., Brzyska W., Głowiak T., *Polish J. Chem.*, 70, 409(1996).

SUMMARY

Some of physico-chemical properties of Co(II) and Ni(II) 2,6-, 3,4- and 3,5-dichlorobenzoates were compared and the analysis of the correlation of physico-chemical and structural data were made.