

ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ ТА ІНЖЕНЕРІЯ. БІОТЕХНОЛОГІЇ ТА БІОІНЖЕНЕРІЯ. ЕКОЛОГІЯ

УДК 548.736:546.562:541.49.677.21

DOI 10.31319/2519-2884.33.2018.203

КОВАЛЕНКО А.Л., к.х.н., доцент
КИЗЫМИШИНА Т.А., зав. лаб.

Днепровский государственный технический университет, г. Каменское

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА И СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ АМИНОВ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Введение. Для установления состава комплексных соединений, влияния лигандов, металлов на процессы комплексообразования существует ряд физико-химических методов, одним из них является ИК-спектральный анализ, который позволяет высказать предположение о координации лиганда к центральному иону (ц.и.), о нахождении кислотных остатков и строении комплексных соединений.

Постановка задачи. Изучить ИК-спектры комплексных соединений переходных металлов с производными аминов, идентифицировать полосы поглощения и высказать предположение о способах координации лигандов и о строении комплексов.

Результаты работы. Синтезированы комплексные соединения хлорида и нитрата меди (II) с алифатическими аминами $R - NH_2$, $R_2 - NH$, $R_3 - N$, где $R - C_2H_5$; C_3H_5 ; C_4H_9 ; $CH_3(CH_2)_9$; C_5H_{11} ; и его замещенными из этилового спирта сливанием растворов солей меди (II) и аминов в молекулярных соотношениях 1:2, а также комплексные соединения меди (II) с N-производными диэтанолamina и бензилдиэтиламина (РДЭА), где $R - C_3H_5$; C_3H_7 ; C_4H_7 или $C_6H_5CH_2$, диэтанолamin – $NH(C_2H_4OH)_2$. Выпавшие осадки отфильтровали на стеклянном фильтре, промывали эфиром и хранили в эксикаторе над $CaCl_2$ [1].

Содержание азота определяли методом Кьюльдаля и Дюма [2], углерода и водорода – полумикрометодами [3], хлора – при сжигании по Шенигеру [4].

Для характеристики связи $Me - N$ в исследованных комплексах нами были получены ИК-спектры соединений в низкочастотной области – $500-200\text{ см}^{-1}$.

Для алифатических аминов идентифицированы полосы поглощения в области $440-420\text{ см}^{-1}$ и отнесены к ν ($Co - N$) колебаниям, что свидетельствует о координации через атом азота основания. Отмечено, что для комплексных соединений металлов с алифатическими аминами колебания ν ($Me - N$) находятся в области $500-420\text{ см}^{-1}$ [5, 6]. Пауэлл и Шепард отнесли к валентному колебанию $Me - N$ в спектре $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ слабую полосу при 502 см^{-1} , Накамото и др. отнесли полосы около 500 см^{-1} , обнаруженные в различных нитроаминных комплексах, к валентному колебанию $Co - N$ [7]. Блок провел расчет нормальных колебаний иона $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ и получил совпадение между рассчитанной (542 см^{-1}) и наблюдаемой (502 см^{-1}) частотами активного в ИК-спектре валентного колебания $Me - N$ [8].

Частота валентного колебания $Me - N$ представляет интерес ввиду того, что она дает представление о координационной связи. Валентные колебания $Me - N$ должны проявляться в низкочастотной области в результате значительной массы атома металла и относительно малой прочности координационной связи.

Полоса поглощения $Me - N$ в комплексах с Pt (II) согласно данным Пауэлла [7] сдвигается в сторону низких частот с увеличением трансвлияния лиганда.

В полученных нами ИК-спектрах всех комплексов наблюдается полоса поглощения у лигандов в области $220-210\text{см}^{-1}$. В комплексах появляются полосы поглощения в области $460-430\text{см}^{-1}$, которые характерны для комплексов меди (II) со всеми аминами и практически не зависят от радикала амина. Эти полосы лежат в области более низкочастотных колебаний, чем для комплексов с аммиаком, что можно объяснить большим транс-влиянием в комплексах аминогруппы, чем аммиака. Близость частот поглощения в соединениях можно объяснить тем, что комплексы имеют приблизительно одинаковую устойчивость в связи с близкими протоноакцепторными, а следовательно, и электронодонорными свойствами лигандов (табл. 1).

Таблица 1 – Частоты (см^{-1}) колебаний комплексов нитрата меди (II) с пиридином, его производными и первичными алифатическими аминами

Соединение	Колебания лиганда	ν (Cu – N)	Cu – O	Другие виды колебаний
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 (\text{n} - \text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2)_2$	218	433	329	
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 [\text{n} - \text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{NH}_2]_2$	219	435	330	
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 (\text{изо} - \text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2)_2$	220	433	330	
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2)$	217	430	325	430, 503
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 (\text{C}_3\text{H}_5\text{NH}_2)$	218	430	328	510
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$	218	265	280	444
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 (3\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{Py})_2$	214	260	310	424, 464
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 (4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{Py})_2$	218	262	280	320
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 (3\text{BrPy})_2$	212	278	292	325, 412, 420

Частоты поглощения комплексов меди (II) с бензил- и аллиаминами можно объяснить двойственной природой – σ - и π -дативного взаимодействия.

Ранее были предприняты попытки охарактеризовать взаимодействие пиридина и его замещенных с металлами по колебательным характеристикам пиридинового кольца. Однако оказалось, что изменения в этих характеристиках при введении различных заместителей в пиридиновое кольцо весьма невелики.

Это приписывается обратной связи, связанной с переходом электронов с d-орбиталей металла на π -электронную систему гетероциклического основания.

В низкочастотной области, исследуя ИК-спектры комплексов галогенидов меди (II) с пиридином, 2 – метилпиридином, 2,6 – диметилпиридином и 2 – этилпиридином, Гольдштейн с сотрудниками наблюдали понижения частоты колебаний в области $270-240\text{см}^{-1}$ при введении в пиридин электронодонорных заместителей в положении 2 и 2,6. Эту область авторы отнесли к ν асим (Me – N). На основании этого был сделан вывод, что уменьшение дативности при взаимодействии металла с производными пиридина, происходящее при введении электронодонорного заместителя, вызывает понижение ν асим (Me – N). Однако, полученные нами данные показывают обратную зависимость изменения этой частоты при введении электронодонорного заместителя в положении 3 и 4. С увеличением электронодонорного заместителя частота в рассматриваемой области незначительно повышается. Согласно нашим данным повышается при этом также устойчивость комплексов в растворах и твердом состоянии.

По данным, приведенным в работе [8], замещенные 2- и 2,6-метилпиридины в неводных растворах с нитратом меди (II) дают менее устойчивые комплексы, чем с пиридином. Поэтому можно прийти к выводу, что наблюдаемое Гольдштейном [9] понижение ν (Cu – N) связано с уменьшением устойчивости комплексов вследствие стерических эффектов, называемых заместителями в положении 2 и 2,6.

Данные, полученные нами, приведенные в табл. 1, свидетельствуют о небольшом повышении частот колебаний в комплексах нитрата меди (II) с пиридином при увеличении устойчивости комплексов, хотя четкой закономерности установить не удастся. Возможно, что близость частот колебаний комплексов с пиридинами, имеющими разные заместители, определяются двойственной природой связи. Двойственная природа связи подтверждается данными дифференциального термического анализа, которые мы получили ранее [7].

Следует отметить, что по ИК-спектрам в области частот валентных колебаний (Cu – N) провести расчленение двойственной природы взаимодействия не представляется возможным.

В ИК-спектре бензилдиэтанолamina в области 3500-3200 см^{-1} наблюдается одна полоса с максимумом при 3380 см^{-1} . Спектр лиганда получен в пленке, и конфигурация этой полосы указывает на образование прочных внутри или межмолекулярных водородных связей. Деформационным колебаниям оксигрупп аминспирта отвечает поглощение в области 1660-1600 см^{-2} . В интервале 1460-1400 см^{-2} наблюдаются полосы поглощения деформационных колебаний $\delta(\text{CH}_2)$, $\delta(\text{CHN})$, $\delta(\text{NCH})$, а также валентных колебаний связей C – H. В области 1390 см^{-1} полоса поглощения отвечает деформационным колебаниям $\delta(\text{CH}_2)$, $\delta(\text{CHN})$, а также $\delta(\text{CON})$. Для спектров комплексов в области 1300-1200 см^{-1} проведено такое же отнесение, тем более, что поглощение в указанном интервале также чувствительно к координации. В спектре бензилдиэтанолamina поглощение $\nu(\text{CN})$, $\nu(\text{CC})$, $\nu(\text{CO})$ проявляется в виде широкой интенсивной полосы с перегибами в области 1045-1150 см^{-1} . В интервале 980-880 см^{-1} полосы отнесены к валентным колебаниям, C – C и C – O, а также $\rho(\text{CH})$. Полоса при 780 см^{-1} , видимо, относится к внеплосковому колебанию OH-группы и к поглощению $\rho(\text{CH})$. Ниже 700 см^{-1} не наблюдается каких-либо заметных полос поглощения.

В ИК-спектрах комплексов меди с бензилдиэтанолaminaми БЗДЭА $[\text{Cu}(\text{БЗДЭА})_2]\text{X}_2$ в интервале 3500-3100 см^{-1} появляются две полосы поглощения. Полоса с максимумом при 3150 см^{-1} , вероятно, относится к поглощению координированных OH-групп. Координация OH-групп доказывается и данными в области поглощения $\nu(\text{C} - \text{O})$, а также появления полос $\nu(\text{Cu} - \text{O})$. Полоса деформационных колебаний спиртовых OH-групп при $\sim 1650 \text{ см}^{-1}$ смещена в низкочастотную область на 15-30 см^{-1} . Это может быть обусловлено только взаимодействием оксигрупп с ц.и.

Полосы деформационных колебаний CCH, NCH и CH_2 при $\sim 1450 \text{ см}^{-1}$ также чувствительны к комплексообразованию. Они расщепляются на две компоненты: значение одной на 10-20 см^{-1} выше, чем в спектре свободного лиганда, а другой – на 5-10 см^{-1} ниже. То же наблюдается с полосой при $\sim 1370 \text{ см}^{-1}$. Область поглощения $\nu(\text{C} - \text{O})$ при 1045 см^{-1} подтверждает координацию лиганда через атомы кислорода. Эта полоса в комплексах расщеплена, причем обе компоненты претерпевают низкочастотный сдвиг. Полосы в области 660-360 см^{-1} , отнесенные к валентным колебаниям Cu – O, подтверждают предположение о координации бензилдиэтанолamina с участием обеих OH-групп.

Поскольку значение частот при ~ 1450 и $\sim 1415 \text{ см}^{-1}$ чувствительны к координации, а частота $\nu(\text{CH})$ в спектрах комплексов расщеплена на две компоненты, следует предположить, что лиганд координирован также посредством атома азота. Это подтверждается наличием полос поглощения $\nu(\text{Cu} - \text{N})$ в области 480-400 и 280-230 см^{-1} . Следовательно, лиганд является тридентатным, связи с ц.и. осуществляются через аминогруппу и два атома кислорода оксигрупп.

Нитратная и сульфатная группы находятся во внешней сфере бисхелатов. Об этом свидетельствуют полосы NO_3^- : $\nu_1 + \nu_2 = 1765$ и 1745 см^{-1} , $\nu_3 = 1360 \text{ см}^{-1}$, $\nu_1 = 1025 \text{ см}^{-1}$, $\nu_2 = 820 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_4 = 710 \text{ см}^{-1}$; SO_4^{2-} : $\nu_3 = \sim 1100 \text{ см}^{-1}$, $\nu_1 = \sim 960 \text{ см}^{-1}$, $\nu_4 = \sim 620 \text{ см}^{-1}$, $\nu_2 = \sim 560 \text{ см}^{-1}$.

Спектры комплексов меди с производными диэтанолamina [Cu(RДЭА – Н)Cl₂] \cdot nH₂O в растворе 1 моль/л щелочи однотипны и характеризуются широкой ассиметричной полосой с максимумом при 15350 см⁻¹. Спектры поглощения соединений [Cu(RДЭА – Н)Cl₂] \cdot nH₂O при R = C₅H₅, C₃H₇ или C₄H₇ в метаноле имеют широкую ассиметричную полосу с максимумом при 13300 см⁻¹. С течением времени интенсивность и характер поглощения практически не изменяется. В спектре соединения [Cu(БЗДЭА – Н)Cl]₂ в этих условиях характерна широкая ассиметричная полоса с максимумом около 14000 см⁻¹.

В спектрах 2 – оксиэтил(N – пропил) – амина и 2 – оксиэтил – (N – бензил) – амина около 3080 см⁻¹ наблюдаются слабые узкие полосы валентных колебаний концевых метиленовых групп, в области 1660-1600 см⁻¹ наблюдается поглощение (C = C), иногда оно перекрывается с δ (ОН) спиртовых ОН-групп. Все остальные полосы N-производных ДЭА и их комплексов с медью (II) интерпретируются аналогично спектрам БЗДЭА и его бисхелатов.

Выводы. Идентифицированные полосы поглощения для алифатических аминов, пиридина и их замещенных в области 440-420 см⁻¹ и отнесение к ν (Cu – N) колебаниям свидетельствуют о координации через атом азота основания. Полосы колебания в области 460-430 см⁻¹ не зависят от радикала амина, свидетельствуют о двойственной природе взаимодействия – σ - и π -дативного. По данным ИК-спектроскопии молекулы N-производных ДЭА образуют связи с ц.и. через атомы кислорода оксигрупп. Четвертое координационное место может быть занято кислотными остатками, или же депротонированный атом кислорода оксигруппы выполняет мостиковую функцию. Тогда комплекс должен обладать димерной или в общем случае полимерной структурой. В связи с тем, что контуры спектров в области поглощения координированных лигандов идентичны, можно считать, что мостиковая функция атомов кислорода оксигрупп является более вероятной.

ЛИТЕРАТУРА

1. Beilsteins. Organische Chemie. Vol. IV – Berlin, 1921.
2. Климова В.А. Основные методы анализа органических соединений / В.А.Климова // – М.: Химия, 1975. – 224с.
3. Практическое руководство по неорганическому анализу / В.Ф.Гиллебранд, Г.Э.Лендель, Г.А.Брайт, Д.И.Гофман. – М.: Химия, 1966. – 1111с.
4. Шарло Г. Методы аналитической химии. Качественный анализ неорганических соединений. Ч.1 / Г.Шарло. – 2-е изд., исправл. и доп. – М.: Химия, 1969. – 667с.
5. Noji Masahide Studies of bivalent metal – chelates of 2 – aminomethylpyridine / Masahide Noji, Yoshinore Hidani, Hisashi Koike // Bull. Chem. Soc. Jap. – 1975. – Vol. 48, N1. – P.245-249.
6. Mahapatra B.K. Adduct of copper (II) bis (nitroacetyl – acetate) with j – picoline / B.K.Mahapatra // Chemishe zvesti. – 1974. – Vol. 28, N6. – P.757-759.
7. Block H. A vibrational study of the hexamminecobalt (II) ion. / H.Block // Transaction of the Faraday Society. – 1959. – Vol. 55, N6. – P.867-875.
8. Powell D.B. The Infrared Spectra of Metallic Complexes. V. The Infrared Spectra of Nitro and Nitrito Complexes / D.B.Powell, N.Sheppard // Journal of the American Chemical Society. – 1958. – Vol. 80, N18. – P.4817-4823.
9. The infrared spectra and structure of complexes of copper (II) halides and heterocyclic bases / M.Goldstein, E.F.Mooney., A.Anderson, H.A.Gebbie // Spectrochimica Acta. – 1965. – Vol. 21, N1. – P.105-117.

Поступила в редколлегию 18.06.2018.