

УДК 542.943.7;547.592.12

Ж.К. ШОМАНОВА

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ С КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ

Изучены ИК-спектры металлокомплексных катализаторов на основе железа, кобальта и никеля с кислородсодержащими лигандами. Определены способы координации и структуры комплексов металлов.

Анализ структуры металлокомплексных частиц при целенаправленном синтезе с целью при-
дания требуемой функциональности позволяет

выделить основные структурные фрагменты и на
каждом уровне иерархии определить основные
структурные элементы. В химии комплексных со-

единений особое место занимают макрокомплексы на основе би- и полидентатных кислород- и серусодержащих лигандов, содержащих внутренние полости определенных размеров, в которых находятся несколько кислородсодержащих групп, способных связывать катионы тех металлов, размеры которых соответствуют размерам полости. Подобные комплексы как бы свернуты в «трубочку», внутренняя поверхность которых выстлана кислородсодержащими группами. В результате получается достаточно большой длины гидрофильный канал с определенным сечением, соответствующим размеру иона металла. Ионы металла, входя в гидрофильный канал с одной стороны, передается от одной к другой кислородным группировкам подобно эстафете по ионопроводящему каналу. Комплексы переходных металлов с такими бидентатными лигандами как янтарная кислота $(\text{CH}_2)_2(\text{COOH})_2$ (ЯК) и полиэтиленгликоль (ПЭГ) могут иметь гетероциклические структуры, которые имеют внутримолекулярную полость, в которую может войти субстрат определенного размера, геометрии по принципу ключа и замка. Полость таких внутренних рецепторов окаймлена активными центрами. В зависимости от природы иона металла может происходить нековалентное взаимодействие (электростатическое, образование водородных связей, силы Ван-дер-Ваальса) в результате чего образуются супрамолекулы – сложные ассоциаты, состоящие из двух или более частиц, удерживаемых вместе межмолекулярными силами.

Существенно, что независимо от дентатности лиганда химическая связь и строение комплекса определяются донорными атомами. Полидентатные лиганды связываются с ионами металлов гораздо сильнее, чем монодентатные лиганды с теми же донорными атомами, к тому же полидентатные лиганды могут играть мостика между разными молекулами комплексов. В таких мостиках используются неподеленные электронные пары, принадлежащие разным атомам полиатомного лиганда. А.А.Гринберг и Ф.М.Филинов исследовали мостиковые соединения состава $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2] \cdot [\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_4]$, в которых лиганд связывает комплексные соединения одного и того же металла, но в различных степенях окисления. Таубе назвал их комплексами переноса электрона. Он исследовал реакции переноса электрона между центральными атомами различных

металлов. Систематические исследования кинетики и механизма окислительно–восстановительных реакций привели Г.Таубе к заключению, что перенос электрона между двумя комплексами происходит через образующийся лигандный мостик [1]. Большое разнообразие полиядерных комплексов получено благодаря использованию органических лигандов, содержащих несколько донорных групп. Нередки случаи, когда лиганд имеет возможность замыкать хелатный цикл и одновременно выступать в роли мостикового.

Действующим началом переноса электрона являются переходные металлы. Они проявляют несколько устойчивых состояний окисления, т.е. проявляют переменную степень окисления. Это придает им идеальные свойства переносчика электронов. Для осуществления переноса электрона реагенты должны находиться в близких по энергии состояниях. Окислительно–восстановительные пары должны структурно подстроиться друг к другу, тогда перенос становится возможным. Обратимость реакций с их участием позволяет многократно участвовать в циклических процессах. Электроны переходят от одного металлического центра к другому. Электроны осциллируют между ними. Молекула комплекса остается несимметричной и может принимать участие в окислительно–восстановительных процессах. Исследования по реакциям переноса электрона в комплексах переходных металлов легли в фундамент современной химии и привели к более глубокому пониманию химических процессов, в том числе и каталитических.

Целью настоящего исследования является синтез металлокомплексных катализаторов для процессов окисления на основе металлов переменной валентности (железа, кобальта и никеля) с бидентатными лигандами и ИК-спектральный анализ синтезированных соединений для выяснения способа координации металлов.

Результаты и обсуждение

ИК-спектры соединений снимали на ИК-Фурье спектрометре "IMPACT 410" фирмы NICOLET, США, приведены в таблице 1. Рассмотрение ИК спектров поглощения комплексов Fe, Co, Ni с кислородсодержащими лигандами и исходных веществ показало, что спектры комплексов индивидуальны и отличаются от спектров лигандов и исходных металлов.

Таблица 1. Колебательные частоты (см^{-1}) в ИК спектрах комплексов металлов и их предлагаемое отнесение

| № | Соединение | $\nu(\text{CH}) (\text{CH}_2)$ | $\delta(\text{CH}) (\text{CH}_2)$ | $\nu(\text{OH}) (\text{H}_2\text{O})$ | $\delta(\text{OH}) (\text{H}_2\text{O})$ | $\nu(\text{M}-\text{Cl})$ | $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_4)$ | $\nu(\text{C}-\text{OH})$ | $\nu(\text{C}=\text{O})$ | $(\text{C}-\text{OH})(\text{COOH})$ |
|------|---|--------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|--|---------------------------|--------------------------------|---------------------------|--------------------------|-------------------------------------|
| I | CoCl_2 | - | - | - | - | 305 | - | - | - | - |
| II | $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | - | - | - | - | 524 | - | - | - | - |
| III | $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | - | - | 3000 4000 | 1625 ± 20 | - | 1105 | - | - | - |
| IV | $(\text{CH}_2)_2(\text{COOH})_2$ | 293028 712753 2652254 | 1431 1318 | - | - | - | - | 1261 1174 | 1739 1697 | 3100 2550 |
| V | ПЭГ | - | 1478 1366 1348 | 3434 | - | - | - | 1152 1117 | - | - |
| VI | Fe: ПЭГ | 2884 | 1454, 1380 | 5573 3468 3379 3254 | 1633 | - | - | 1153 1121 | - | - |
| VII | Co : ПЭГ | 2950 2895 | 1478, 1354 | 3487 3357 3227 | - | - | - | 1105 | - | - |
| VIII | Ni : ПЭГ | 2948 2883 | 1466, 1360 | 3357 | 1626 | - | - | 1093 | - | - |
| IX | Fe: $(\text{CH}_2)_2(\text{COOH})_2$ | 2640 2931 2879 | 1418 1309 | 3461 3378 3243 | - | - | - | 1148 1106 | 1732 1691 | 3056 2531 |
| X | Co : $(\text{CH}_2)_2(\text{COOH})_2$ | 2936 2874 | 1423 1309 | 3451 3347 3248 | - | - | - | 1195 1091 | 1691 1644 | 2640 2531 |
| XI | Ni : $(\text{CH}_2)_2(\text{COOH})_2$ | 2931 2874 | 1423 1314 | 3388 3227 | - | - | - | 1210 1174 | 1731 1693 | 2635 2541 |

В спектрах комплексов VI и VIII происходит смещение антисимметричных и симметричных деформационных колебаний связей углеводородного скелета $\delta(\text{CH}) (\text{CH}_2)$ в низкочастотную область по сравнению с положением полос валентных колебаний $\delta(\text{CH}) (\text{CH}_2)$ в спектре ПЭГ, но в спектре комплекса ПЭГ с кобальтом VII эти полосы остаются неизменными, т. е. электронная структура центрального атома оказывает влияние на углеводородный скелет лиганда при координации (таблица 1).

Координирование лигандов также заметно сказывается на положении полос $\nu(\text{CH})$ (таблица 1). Максимумы данных полос для комплексов с янтарной кислотой значительно смещаются при координировании в сторону низких частот. Так, если для янтарной кислоты (соединение IV) $\nu_{\text{as}}(\text{CH}) \sim 2930 \text{ см}^{-1}$ $\nu_s(\text{CH}) \sim 2871 \text{ см}^{-1}$, то для

комплексов IX, X, и XI те же полосы наблюдаются в виде группы полос в области частот $\nu_{\text{as}}(\text{CH}) \sim 2931-2640 \text{ см}^{-1}$, а для $\nu_s(\text{CH}) \sim 2936-2874 \text{ см}^{-1}$ (таблица 1).

Такое изменение частот связано с понижением силовых постоянных связей CH из-за перестройки молекулы янтарной кислоты в результате образования координационной связи [2].

Следует обратить внимание на положение полос валентных и деформационных колебаний групп OH воды в спектрах комплексов (таблица 1). В спектре имеется широкая полоса при $3000-3600 \text{ см}^{-1}$ сложной структуры, что свидетельствует о наличии неэквивалентных молекул воды, гидроксогрупп и водородных связей. Полоса деформационных колебаний воды для комплексов VI и VIII ($\delta_{(\text{H}_2\text{O})} = 1626, 1633 \text{ см}^{-1}$) остается неизменной по сравнению с положением этого коле-

бания в спектре $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1625 см^{-1}). В комплексах VII, IX, X и XI эта полоса вообще отсутствует, хотя имеется группа полос валентных колебаний воды $\text{x(OH)(H}_2\text{O)}$. Усложненная спектральная картина свидетельствует о неравноценности молекулы воды в комплексах.

В состав молекул лигандов, помимо янтарной кислоты, и всех синтезированных комплексных соединений входят молекулы воды. В области валентных колебаний OH групп воды в ИК спектрах комплексов металлов прописывается одна широкая полоса в области $3100\text{-}3500 \text{ см}^{-1}$, причем для большинства комплексов можно наблюдать перегибы, свидетельствующие о наличии нескольких близко расположенных полос поглощения группы OH воды (таблица 1). Полосы деформационных колебаний δ_{OH} при $1606\text{-}1662 \text{ см}^{-1}$ также имеют сложную природу и расщеплены несколько компонентов. Такая спектральная картина может быть обусловлена наличием в комплексах молекул воды различной природы [3].

Рассмотрение полученных ИК спектров поглощения комплексов металлов показывает, прежде всего, что все они специфичны для каждого соединения. Такая специфичность ИК спектров свидетельствует об индивидуальности исследованных комплексов.

В ИК-спектрах солей $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ наблюдаются интенсивные полосы поглощения валентных колебаний воды в интервале $4000\text{-}3000 \text{ см}^{-1}$. В низкочастотной области спектра полосы поглощения деформационных колебаний воды находятся при $1625 \pm 20 \text{ см}^{-1}$. Интенсивная полоса поглощения с частотой 1105 см^{-1} относится к поглощению аниона SO_4^{2-} , полоса поглощения с частотой 524 см^{-1} – к группе Ni-Cl.

В ИК-спектре полиэтиленгликоля V (ПЭГ) наблюдается полоса поглощения воды с частотой 3434 см^{-1} . Интенсивная полоса поглощения валентных колебаний -C-H групп полимерной цепочки и деформационные колебания -C-H находятся при $1478, 1366, 1348 \text{ см}^{-1}$, валентные колебания группы C-OH – при 1152 и 1117 см^{-1} , деформационные колебания -C-H имеют частоту 850 см^{-1} .

В ИК-спектре комплекса сернокислого железа с ПЭГ- VI в области валентных колебаний гидроксильных групп наблюдается интенсивные полосы поглощения с максимумами при $3557, 3468, 3379, 3254 \text{ см}^{-1}$, слабые полосы поглощения

валентных и деформационных колебаний -C-H групп при: $2884, 1454, 1380 \text{ см}^{-1}$; деформационные колебания -OH групп при 1633 см^{-1} , интенсивные полосы с частотами $1153, 1121 \text{ см}^{-1}$ могут быть отнесены к колебаниям связи -C-OH полиэтиленгликоля.

В ИК-спектре комплекса никеля с ПЭГ-VIII в области валентных колебаний гидроксильных групп наблюдается интенсивная полоса с частотой 3357 см^{-1} , полосы поглощения валентных и деформационных колебаний -C-H групп при $2948, 2883, 1466, 1360 \text{ см}^{-1}$, деформационное колебание -O-H при 1626 см^{-1} и полоса поглощения группы -C-OH при 1093 см^{-1} .

В ИК-спектре комплекса сернокислого кобальта с ПЭГ-VII полосы поглощения -OH групп находятся при $3487, 3357, 3227 \text{ см}^{-1}$, групп -CH при $2950, 2895, 1478, 1354 \text{ см}^{-1}$, полоса с частотой 1105 см^{-1} относится к поглощению группы -C-OH.

Сравнивая ИК-спектры ПЭГ и комплексов ПЭГ с солями железа, никеля, кобальта можно отметить различия в значениях частот валентных и деформационных колебаний -OH и -C-OH -групп – частоты поникаются, что может указывать на взаимодействие по -OH -группам.

Янтарная кислота относится к дикарбоновым кислотам и имеет две группы -C=O с частотами 1739 и 1697 см^{-1} , -OH кислотные группы с частотами в интервале $3100\text{-}2550 \text{ см}^{-1}$, полосы поглощения -C-H групп при $2930, 2871, 2753, 2652, 2545, 1431, 1318 \text{ см}^{-1}$, интенсивные полосы 1261 и 1174 см^{-1} в спектре относятся к поглощению -C-OH групп.

В ИК-спектре комплекса сернокислой соли железа с янтарной кислотой -IX в области $4000\text{-}2500 \text{ см}^{-1}$ наблюдается широкая, интенсивная полоса с максимумами при $3461, 3378, 3243, 3056, 2640, 2531 \text{ см}^{-1}$, полосы с частотами $2931, 2879, 1418, 1309 \text{ см}^{-1}$ относятся к валентным и деформационным колебаниям -C-H групп. Интенсивные полосы поглощения $1148, 1106 \text{ см}^{-1}$ относятся к поглощению -C-OH групп янтарной кислоты. Полосы поглощения карбонильных групп 1732 и 1691 см^{-1} , смещены в низкочастотную область спектра по сравнению с чистой янтарной кислотой, возможно в результате взаимодействия концевых карбонильных групп с металлом.

В ИК-спектре комплекса сернокислого кобальта с янтарной кислотой – X наблюдаются полосы поглощения карбонильных групп при 1691 и 1644 см^{-1} , интенсивная широкая полоса погло-

щения –ОН групп с максимумами при 3451, 3347, 3248, 2640, 2531 cm^{-1} и полосы поглощения -С-Н групп при 2936, 2874, 1423, 1309 cm^{-1} . Самые интенсивные полосы в спектре 1195 и 1091 cm^{-1} относятся к группе -С-ОН. Значительный сдвиг в низкочастотную область полос поглощения карбонильных групп и групп –СОН указывает на сильное взаимодействие янтарной кислоты с металлом.

В спектре комплекса хлористого никеля с янтарной кислотой – XI полосы с частотами 1731 и 1693 cm^{-1} относятся к поглощению карбонильных групп. Незначительный сдвиг в низкочастотную область полос поглощения карбонильных групп и групп –СОН указывает на более слабое взаимодействие янтарной кислоты с никелем и железом по сравнению с кобальтом.

В высокочастотной области спектра наблюдаются полосы поглощения -ОН групп при 3388, 3227, 2635, 2541 cm^{-1} и –СН групп при 2931, 2874 cm^{-1} (валентные колебания), 1423, 1314 cm^{-1} (деформационные колебания). Полосы с частотами 1210 и 1174 cm^{-1} относятся к поглощению -С-ОН групп.

На основании изучения ИК спектров поглощения с учетом стереохимических особенностей металлов можно высказать некоторые соображения о возможном строении комплексов металлов. По результатам исследования комплексов железа, кобальта и никеля методом мессбауэровской спектроскопии установлено, что образуются комплексы октаэдрической конфигурации

состава 1: 2, являются более устойчивыми вследствие образования хелатных гетероциклов.

Таким образом, в результате ИК-спектрального анализа был выяснен способ координации металла с бидентатными органическими лигандами различной природы. Кислородсодержащие лиганды образуют связь с переходными металлами через атом кислорода ОН – групп в полиэтиленгликоле и через карбонильный атом кислорода янтарной кислоты. Во всех случаях образуются гетероциклические комплексы октаэдрической структуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Желиговская Н.Н., Черняев И.И. Химия комплексных соединений. М.: Высшая школа, 1966. 388 с.
2. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул. ИЛ. М., 1963. 35 с.
3. Харитонов Ю.Я. Колебательные спектры в неорганической химии. М.: Наука, 1971. 355 с.

Резюме

Темір, кобальт және кобальттің негізінде оттекқұрамды лигандалары бар металкомплексті катализаторлардың ИК-спектрлері зерттелді. Металл комплекстерінің координациясы мен құрылымы анықталды.

Summary

Infrared spectra of the metal complex of catalysts based on iron, cobalt and nickel with oxygen-containing ligands have been studied. The type of coordination and the structure of metal complexes are determined.

Павлодарский государственный
педагогический институт

Поступила 17.09.2010 г.