

УДК 541.138.3

¹Зульфигаров А.О., асист.; ¹Андрійко О.О., д.х.н., проф.; ²Фесенко О.М., к.ф.-м.н., ст. наук. спів.; ³Гребенюк А.Г., к.х.н.; ¹Потаскалов В.А., к.х.н., доц.

СПЕКТРОСКОПІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК КОБАЛЬТУ(III)-НІКЕЛЮ(II) З ТРИЕТАНОЛАМІНОМ

¹Національний технічний університет України «КПІ» ім. Ігоря Сікорського, 03057, м. Київ, пр. Перемоги 37, корп. 4

²Інститут Фізики НАН України, 03680, м. Київ, пр. Науки 46

³Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України,

03164, м. Київ, вул. Генерала Наумова 17

e-mail:sars2007@ukr.net

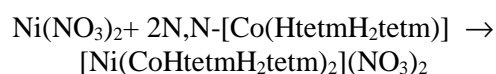
Вступ

На сучасному етапі розвитку хімія комплексних сполук невідривно пов'язана з актуальною проблемою практичного застосування комплексів у якості електрокаталізаторів для отримання нових та вдосконалення вже існуючих матеріалів. Зокрема в літературних джерелах згадується попереднє вивчення каталітичного впливу координаційних поліядерних сполук d-металів з аміноспиртовими лігандами на реакцію інтеркаляції йонів літію у графіт [1], а також електрохімічних процесів пов'язаних з переносом електрона [2]. Тому дослідження будови та властивостей таких сполук має велике практичне та теоретичне значення. Можливість використання в якості модифікуючих добавок, зокрема, комплексних гетерометалічних сполук кобальту(III)-нікелю(II) з триетаноламіном встановлено раніше [3]. В роботах [4, 5] виконані попередні дослідження структури комплексних сполук та висунуто припущення про збереження координаційного оточення кобальту CoO_4N_2 при транс-розташуванні атомів нітрогену у складі ВКС кобальту(III) з триетаноламіном та триядерному комплексі $[\text{Ni}(\text{CoHtetmH}_2\text{tetm})_2](\text{NO}_3)_2$, отриманому на його основі. Тому наступним кроком є вивчення процесів, що відбуваються внаслідок синтезу ВКС $\text{Co}(\text{III})$ та триядерного комплексу $2\text{Co}-\text{Ni}$ з триетаноламіновими лігандами в метанольних розчинах за допомогою спектроскопії в інфрачервоному, видимому та ультра-

фіолетовому діапазонах спектру, що й стало метою нашої роботи.

Експериментальна частина

Синтез поліядерного комплексу $2\text{Co}-\text{Ni}$ з діетаноламіном проводився в два етапи. Спершу отримували внутрішньокмлексну сполуку $\text{Co}(\text{III})$ с відповідним аміноспиртом за методикою [6], після чого синтезували поліядерні комплекси $2\text{Co}-\text{Ni}$ с аміноспиртами. Для цього розчиняли нітрат нікелю(II) в метанолі та додавали його до розчину раніше приготованої внутрішньокмлексної сполуки при постійному перемішуванні. Отриману суміш залишали для визрівання поліядерного комплексу на 3 дні. Хімічна реакція утворення триядерної комплексної сполуки з триетаноламіном (TEA, де $\text{H}_3\text{tetm} - \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$) наведена нижче:



Спектроскопічне дослідження виконувалося на спектрофотометрі UV/VIS Specord 210 Plus з товщиною кювети 1 см.

Елементний аналіз на C, N, H проводили газохроматографічним способом на приладі Carlo Erba Elemental Analyzer 1106.

Визначення кобальту та нікелю виконували методом індуктивно зв'язаної плазми на спектрофотометрі Jobin Yvon-Horiba 180 Ultrase.

Спектральні дослідження в інфрачервоній області спектру виконувалися за допомогою ІЧ-Фур'є спектрометру Vertex 70 (Bruker, Німеччина).

Результати та обговорення

Склад синтезованих комплексів визначено спектральним методом за допомогою елементного аналізу, результати якого наведені у табл. 1. Процес отримання внутрішньокмлексної сполуки

кобальту(III) з триетаноламіновим лігандом вивчався методом електронної спектроскопії. На рис. 1 наведені електронні спектри поглинання вищевказаного ВКС кобальту (III) у порівнянні з ЕСП спиртових розчинів нітрату кобальту (II) та триетаноламіну, що використовувалися як прекурсор в процесі синтезу $\text{Co}(\text{H}_2\text{tetmHtetm})$. Представленні спектри отримані в інтервалі довжин хвиль від 250 до 750 нм.

Таблиця 1. Склад та результати елементного аналізу синтезованих комплексних сполук

	C, %		N, %		H, %		Co, %		Ni, %	
	Теор.	Експ.	Теор.	Експ.	Теор.	Експ.	Теор.	Експ.	Теор.	Експ.
$\text{Co}(\text{HtetmH}_2\text{tetm})$	40,68	40,53	7,91	7,76	7,63	7,56	16,67	16,47	-	-
$[\text{Ni}(\text{CoHtetmH}_2\text{tetm})_2](\text{NO}_3)_2$	32,32	32,11	9,43	9,57	6,06	6,17	13,24	13,09	6,62	6,57

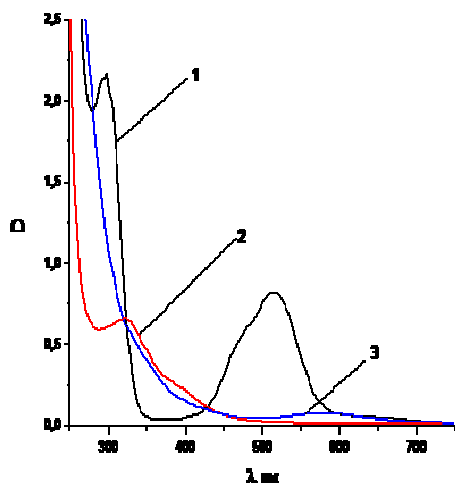


Рис. 1. Електронні спектри поглинання спиртових розчинів $\text{Co}(\text{H}_2\text{tetmHtetm})$ та прекурсорів отриманні ВКС кобальту(III):

- 1 – метанольний розчин нітрату кобальту(II) (концентрація $\text{Co}(\text{II})$ 1×10^{-2} моль/л);
- 2 – метанольний розчин триетаноламіну (концентрація Htetm 2×10^{-2} моль/л);
- 3 – метанольний розчин $\text{Co}(\text{H}_2\text{tetmHtetm})$ (концентрація $\text{Co}(\text{III})$ 1×10^{-2} моль/л).

Згідно отриманих даних, спостерігається батохромне зміщення максимуму d-d смуги поглинання, притаманної спектру $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ на спектрі ВКС $\text{Co}(\text{III})$ 514 нм до 580 нм (параметри наведені в табл.2), що, ймовірно, відповідає електронному переходу ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{2g}$ у системі термів кобальту(III). Крім того на спектрі ВКС зникає смуга з максимумом 298 нм, що

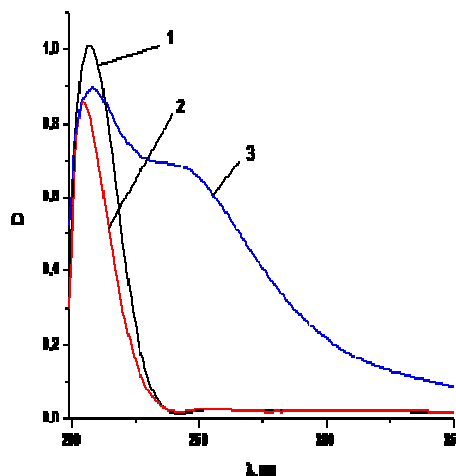


Рис. 2. Електронні спектри поглинання спиртових розчинів $\text{Co}(\text{H}_2\text{tetmHtetm})$ та прекурсорів отриманні ВКС кобальту(III) в УФ діапазоні:

- 1 – метанольний розчин нітрату кобальту(II) (концентрація $\text{Co}(\text{II})$ 1×10^{-3} моль/л);
- 2 – метанольний розчин триетаноламіну (концентрація Htetm 4×10^{-3} моль/л);
- 3 – метанольний розчин $\text{Co}(\text{H}_2\text{tetmHtetm})$ (концентрація $\text{Co}(\text{III})$ 1×10^{-3} моль/л).

була присутня у спектрі нітрату $\text{Co}(\text{II})$, а також смуга з максимумом 322 нм, яка наявна на ЕСП триетаноламіну. Водночас помітне значне зменшення інтенсивності смуг наведених переходів та відмінність характеру спектральної кривої у порівнянні з кривими прекурсорів.

Як і при дослідженні процесів отримання внутрішньокмлексної сполуки

Co(III) з моно- та ді- етаноламіновими лігандами, для отримання додаткової інформації про досліджувані зразки, виконано спектроскопічне визначення в більш вузькій частині УФ діапазону (інтервал довжин хвиль 200 – 350 нм), результати якого наведені на рис. 2.

Порівнюючи електронні спектри поглинання аналогічно до видимої частини спектрального діапазону, спостерігається поступове батохромне зміщення в область менших енергій максимумів триетаноламіну (смуга при 204 нм) та нітрату кобальту(II) (смуга при 207 нм) до 209 нм на кривій ВКС Co(III). Водночас вигляд кривої Co(H₂tetmHtetm) видозмінюється з

утворенням ділянки у вигляді «плеча» в інтервалі довжин хвиль між 230 та 340 нм, що може бути обумовлене смугами перенесення заряду і внутрішньолігандними переходами.

Також методом електронної спектроскопії досліджено утворення триядерного комплексу 2Co-Ni з триетаноламіновим лігандом. На рис. 3 наведені ЕСП {Ni[Co(H₂tetmHtetm)]₂}(NO₃)₂ в порівнянні з електронними спектрами ВКС кобальту(III) з триетаноламіном та нітрату нікелю(II), що використовувалися при синтезі гетероядерного комплексу кобальту(III)-нікелю(II).

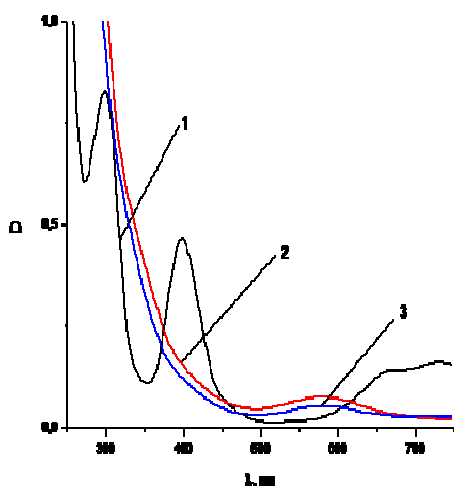


Рис. 3. Електронні спектри поглинання спиртових розчинів {Ni[Co(H₂tetmHtetm)]₂}(NO₃)₂ та прекурсорів отриманні триядерного комплексу 2Co-Ni з триетаноламіном:

- 1 – метанольний розчин нітрату нікелю(II) (концентрація Ni(II) 5×10⁻³ моль/л);
- 2 – метанольний розчин Co(H₂tetmHtetm) (концентрація Co(III) 1×10⁻² моль/л);
- 3 – метанольний розчин {Ni[Co(H₂tetmHtetm)]₂}(NO₃)₂ (концентрації Co(III) 8×10⁻³ моль/л, Ni(II) 4×10⁻³ моль/л).

На отриманих електронних спектрах поглинання можна спостерігати на кривій полядерного комплексу кобальту(III)-нікелю(II) відсутність смуг d-d переходів з максимумами при 298 нм и 397 нм, що характерні для нітрату нікелю(II). Одночасно {Ni[Co(H₂tetmHtetm)]₂}(NO₃)₂ помітне батохромне зміщення в область менших енергій смуги з максимумом 574 нм до 586

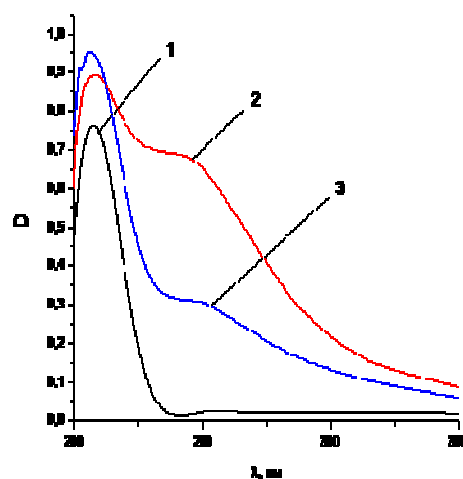


Рис. 4. Електронні спектри поглинання спиртових розчинів {Ni[Co(H₂tetmHtetm)]₂}(NO₃)₂ та прекурсорів отриманні триядерного комплексу 2Co-Ni з триетаноламіном в УФ діапазоні:

- 1 – метанольний розчин нітрату нікелю(II) (концентрація Ni(II) 5×10⁻⁴ моль/л);
- 2 – метанольний розчин Co(H₂tetmHtetm) (концентрація Co(III) 1×10⁻³ моль/л);
- 3 – метанольний розчин {Ni[Co(H₂tetmHtetm)]₂}(NO₃)₂ (концентрації Co(III) 8×10⁻⁴ моль/л, Ni(II) 4×10⁻⁴ моль/л).

нм (параметри наведені в табл. 2), що була присутня в спектрі ВКС кобальту(III). Крім того, відбувається зміна характеру вигляду спектральної кривої внутрішньокомплексної сполуки кобальту(III) у порівнянні зі спектральною кривою три-ядерного комплексу 2Co-Ni з триетаноламіном.

Таблиця 2. Параметри d-d смуг поглинання ВКС кобальту(III) та триядерного комплексу 2Co-Ni з триетаноламіном

Синтезована сполука	λ , нм	ϵ
Co(H ₂ tetmHtetm)	574	7,62
{Ni[Co(H ₂ tetmHtetm)] ₂ }(NO ₃) ₂	586	17,73

Спектри, отримані в більш вузькій частині ультрафіолетового спектру в діапазоні хвиль між 200 та 350 нм (рис. 4), дають можливість спостерігати чітку відмінність характеру спектральної кривої {Ni[Co(H₂tetmHtetm)]₂}(NO₃)₂ від спектру внутрішньокмлексної сполуки Co(III) з триетаноламіном, зокрема більш виразним стає «плече» в діапазоні довжин хвиль від 225 до 350 нм, що як і у випадку ВКС Co(III) ймовірно обумовлена внутрішньолігандними переходами. За результатами проведених досліджень методом ЕСП, можна

підкреслити наявність в процесі утворення комплексних сполук батохромного зміщення максимумів d-d смуг поглинання кобальту. Також наявне різке підвищення поглинання в ультрафіолетовому діапазоні, при чому поглинанням в УФ області більше ніж стократно вище ніж у видимій частині спектру. Це можна пояснити сильною внутрішньомолекулярною взаємодією за рахунок водневих зв'язків, що виникають між лігандами, а також утворенням асоціатів між молекулами розчинника (метанолу) та комплексних сполук. Крім того у випадку нітратів металів вірогідним є утворення в розчині аквакомплексів кобальту(II) та ймовірно нікелю(II) за рахунок молекул кристалізаційної води, що присутня у вихідних прекурсорах синтезу.

На рис. 5 представлені ІЧ-спектри ВКС кобальту(III) та гетероядерного комплексу 2Co-Ni з триетаноламіновими лігандами.

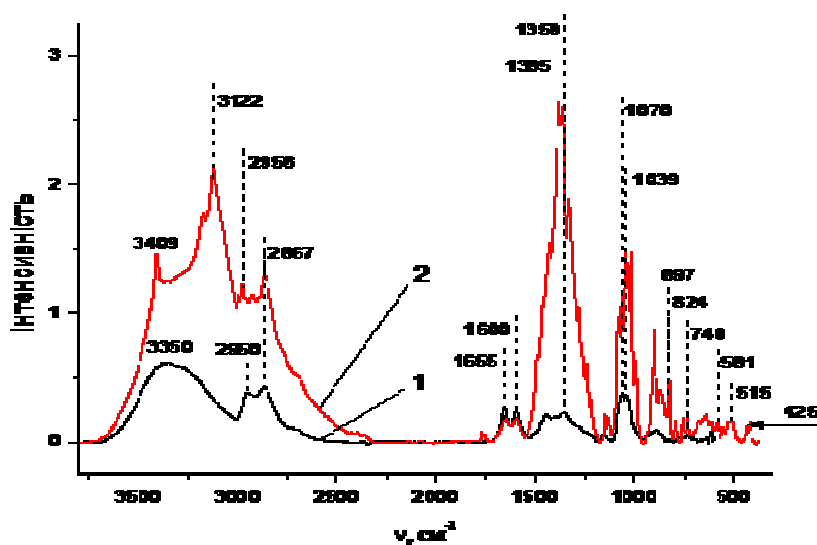


Рис. 5. ІЧ спектри поглинання спиртових розчинів {Ni[Co(H₂tetmHtetm)]₂}(NO₃)₂ та прекурсорів отриманні триядерного комплексу 2Co-Ni з триетаноламіном:
1 – спектр ВКС Co(III) з триетаноламіном;
2 – спектр поліядерного комплексу 2Co-Ni з триетаноламіном.

У ІЧ-спектрі комплексних сполук з триетаноламіновим лігандом смуги поглинання в області частот 3400-3100 см⁻¹ зумовлені валентними коливаннями ОН-групи та ймовірно пов'язані з водневими зв'язками. Смуги 2950 і 2867 см⁻¹ відповідають антисиметричними і симетричними валентними коливаннями СН₂ груп. Смуги

поглинання, що спостерігаються в діапазоні 1655, 1070 і 1039 см⁻¹, пов'язані з просторовими деформаційними коливаннями ОН груп та частотними коливаннями ν (C-O) і ν (CN). Область поглинання ν (CO) при 1070 і 1010 см⁻¹ може вказувати на координацію лігандів через атом кисню. Також спектрах комплексних сполук появляються смуги в області

450–750 cm^{-1} , які можна віднести до смуг валентних коливань зв'язків М-О та М-С.

Смуги поглинання деформаційних коливань $\delta_{\text{as}}(\text{CH})$ чутливі до комплексоутворення. У лініях ВКС кобальту(III) та $\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{H}_2\text{tetmHtetm})_2](\text{NO}_3)_2$ спостерігається однаковий характер поглинання цих смуг в

області їх коливань, що може вказувати про однакову координацію CH_2 -груп в цих комплексах.

На рис. 6 наведений теоретичний ІЧ-спектр внутрішньокмлексної сполуки кобальту(III) з триетаноламіном, розрахований за допомогою програми Gaussian 9.1.

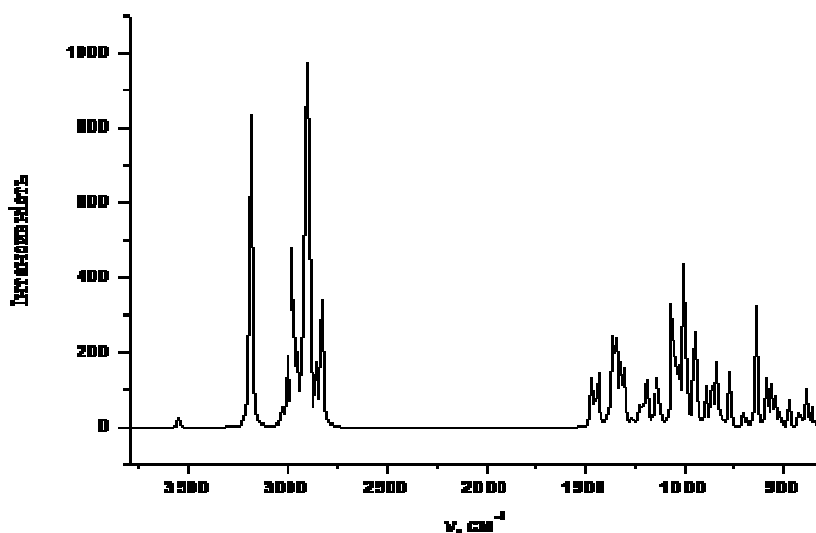


Рис. 6. Теоретичний ІЧ-спектр ВКС Co(III) з триетаноламіном.

Порівнюючи розрахований та експериментальний ІЧ-спектри внутрішньокмлексної сполуки кобальту(III) з триетаноламіном, можна помітити задовільне співпадіння смуг поглинання функціональних груп, що дає можливість стверджувати про справедливості теоретичних квантово-хімічних розрахунків структури вищенаведеної кмлексної сполуки, що розглядались у попередніх дослідженнях [7] та наявності координаційного оточення кобальту(III) CoO_4N_2 .

Висновки

Проведений синтез внутрішньокмлексної сполуки кобальту(III) з триетаноламіном та триядерного комплексу 2Co-Ni з триетаноламіновим лігандом. За допомогою ЕСП у видимій та ультрафіолетовій діапазонах спектру, вивчено протікання реакцій комплексоутворення вищенаведених сполук у метанольних розчинах, що підтверджується батохромним зміщенням в область менших енергій смуги d-d переходу з максимумом

574 нм на спектрі ВКС кобальту(III) до 586 нм на спектрі триядерного комплексу $\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{H}_2\text{tetmHtetm})_2](\text{NO}_3)_2$.

Також за допомогою ІЧ спектрів (теоретичних та експериментальних) підтверджено наявності координації атомів Co^{3+} та Ni^{2+} зі збереженням координаційного оточення кобальту(III) в триядерній сполуці $\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{H}_2\text{tetmHtetm})_2](\text{NO}_3)_2$.

Список використаних джерел

1. Reiter L.G., Potaskalov V.A., Andriiko A.A., Kublanovsky V.S., Pirskiy Yu.K., Chmilenko M.A., Lisin V.I., Chmilenko S.M. In: I. Barsukov (Ed.). *New Carbon-based Materials for Electrochemical Energy Storage Systems*. Springer. 2006, 333–344.
2. Pirskiy Yu.K., Kublanovsky V.S., Potaskalov V.A., Andriiko A.A. Heteropolynuclear complexes of cobalt(III)-nickel(II) with triaminoethanol as precursors for the synthesis of electrocatalysts for oxygen reduction. *Proc. Ukrainian Nat. Acad. Sci. in Russian*. 2006, 11, 152–158.
3. Потаскалов В.А., Зульфигаров А.О., Глоба Н.И., Андрийко О.О. Электрокатализаторы на углеродных носителях на основе продуктов пиролиза комплексов 3d-металлов с амина-

спиртами. *Вестник Национального технического Университета «ХПИ»*. 2010, 13, 82–84.

4. Потаскалов В.А., Потаскалова Н.И., Зульфигаров А.О., Андрійко О.О. Триядерні комплекси Со(III) з триетаноламіном. *Наукові вісті НТУУ «КПІ»*. 2012, 3, 120–126.

5. Потаскалов В.А., Потаскалова Н.И., Зульфигаров А.О., Андрійко А.А. Гетерометалльные комплексы кобальта с триэтанол-амином. *Украинский химический журнал*. 2012, 78(8), 78–81.

6. Удовенко В.В, Степаненко О.Н., Ерошок Б.Г. Получение и свойства триэтанолминового внутрикиспексного соединения кобальта(III). *Журн. неорг. химии*. 1974, 19, 9, 2455–2460.

7. Зульфигаров А.О., Потаскалов В.А., Андрійко О.О. Будова та термічний розклад триядерних комплексних сполук $2\text{Co}(+3)\text{-Ni}(+2)$ з етанол-амінами. *Укр. хим. журн*. 2016, 82(7), 46–53.

Стаття надійшла до редакції: 03.05.2017.

SPECTROSCOPIC STUDY OF COMPLEX COMPOUNDS OF COBALT(III) - NIKEL(II) WITH TRIETHANOLAMINE

Zulfigarov A.O., Andriiko O.O., Fesenko O.M., Grebenyuk A.G., Potaskalov V.A.

By IR spectroscopy and electronic absorption spectra in the UV and visible regions of the spectrum investigated the formation of chelate compounds of cobalt (III) with triethanolamine and heteronuclear complex 2Co-Ni with triethanolamine. Established probability of passing complexation reactions and preservation of environment focal cobalt CoO_4N_2 in chelate compound cobalt(III) and polynuclear coordination compound $[\text{Ni}(\text{CoHtetmH}_2\text{tetm})_2](\text{NO}_3)_2$.