

УДК 541.138.3

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

А.О. Зульфїгаров\*, О.О. Андрїйко\*, С.В. Ковальчук†, А.Г. Гребенюк‡, І.С. Кузеванова\*,  
В.А. Потаскалов\*

Досліджено процес постадійного утворення  $[\text{Ni}(\text{CoEtm}_3)_2](\text{NO}_3)_2$  в спиртових розчинах. Методом електронної спектроскопії у видимій та ультрафіолетовій областях спектру вивчено протікання процесу комплексоутворення. За допомогою ІЧ-спектроскопії встановлені основні функціональні групи та задовільно описано будову триядерного гетерометалічного комплексу 2Co-Ni з моноетаноламіном. Підтверджено збереження координаційного оточення кобальту(III) при синтезі  $[\text{Ni}(\text{CoEtm}_3)_2](\text{NO}_3)_2$  із внутрішньокмплесної сполуки Co(III) з моноетаноламіном.

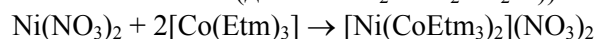
**Ключові слова:** моноетаноламін, гетерометалічний комплекс кобальту(III)-нікелю(II), електронні спектри поглинання, ультрафіолетова та видима частина спектру, інфрачервона спектроскопія.

### Вступ

Гетерометалічні комплексні сполуки 3d-металів на основі аміноспиртових комплексів (зокрема моноетаноламінових) та їх депротонованих форм можуть мати перспективне практичне значення в каталітичних процесах, що сприяють покращенню ефективності роботи вуглецевих наноматеріалів шляхом модифікування їх поверхні [1,2]. Аміноспирти є багатофункціональними O,N-лігандами, які можуть приєднуватись до йонів металів в депротонованій формі у вигляді аміноалкоголятів. В такому випадку атоми різних металів координуються між собою через місткові атоми кисню, в результаті чого утворюються поліядерні комплекси [3]. Вперше такі різнометалічні комплекси отримані з внутрішньокмплесної сполуки Co(III) з моноетаноламіном(МЕА) та солей 3d-металів [4], однак важливим залишається вивчення процесу утворення вказаних сполук в спиртових розчинах, з яких в подальшому відбувається модифікація поверхні вуглецевих наноматеріалів. Вивчення постадійного процесу отримання  $[\text{Ni}(\text{CoEtm}_3)_2](\text{NO}_3)_2$  в спиртових розчинах та у кристалічному стані в ультрафіолетовій, видимій та інфрачервоній частині спектру стало метою нашого дослідження.

### Експериментальна частина

Синтез поліядерного комплексу 2Co-Ni з моноетаноламіном(Hetm) проводили в два етапи. Спочатку отримували внутрішньокмплесну сполуку(ВКС) Co(III) з HEtm за методикою [5], після чого синтезували поліядерний комплекс 2Co-Ni з моноетаноламіновими лігандами. Для цього розчиняли нітрат нікелю(II) в метанолі та додавали його до розчину раніше приготовленої внутрішньокмплесної сполуки при постійному перемішуванні. Отриману суміш залишали для визрівання поліядерного комплексу на 3 дні. Хімічну реакцію утворення триядерної комплексної сполуки з моноетаноламіном (де Etm –  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}^-$ ) наведено нижче:



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

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

Визначення вмісту кобальту та нікелю виконували методом атомно-емісійної спектроскопії з індукційно-зв'язаною плазмою на спектрометрі Jobin Yvon-Horiba 180 Ultrase.

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

\* Національний технічний університет України «КПІ» ім. Ігоря Сікорського

† Інститут Фізики НАН України

‡ Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України

© Зульфїгаров А.О., Андрїйко О.О., Ковальчук С.В., Гребенюк А.Г., Кузеванова І.С., Потаскалов В.А., 2017

[sars2007@ukr.net](mailto:sars2007@ukr.net)

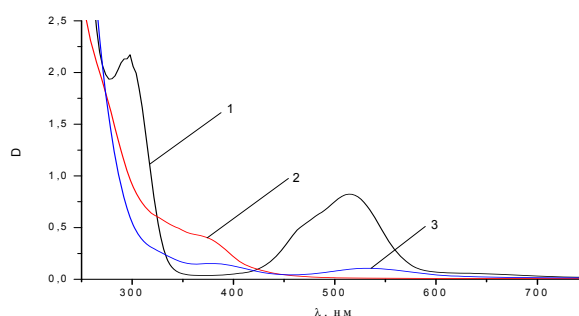
### Результати та обговорення

Попередньо до проведення спектроскопiчних дослiджень, визначався склад синтезованих комплексiв за допомогою елементного аналізу, результати якого наведенi у таблицi 1.

**Таблиця 1.** Склад та результати елементного аналізу синтезованих комплексних сполук.

	С, %		N, %		H, %		Co, %		Ni, %	
	Теор.	Експ.	Теор.	Експ.	Теор.	Експ.	Теор.	Експ.	Теор.	Експ.
Co(Etm) <sub>3</sub>	30.1	29.97	17.6	17.9	7.51	7.42	24.69	24.58	—	—
[Ni(CoEtm <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	21.78	21.2	16.94	17.0	5.45	5.37	17.84	17.79	8.92	8.81

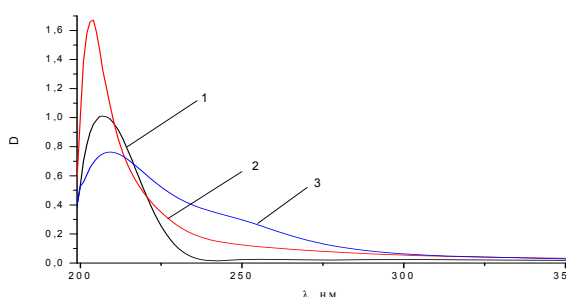
Для дослiдження процесу комплексоутворення внутрiшньокмлексної сполуки кобальту(III) з моноетаноламіном були виченi електронні спектри поглинання (ЕСП) метанольного розчину ВКС Co(III) з моноетаноламіновим лiгандом. На рисунку 1 наведенi електронні спектри поглинання вищевказаного комплексу кобальту (III) у порiвнянні з ЕСП спиртових розчинiв нiтрату кобальту (II) та моноетаноламіну, що використовувалися як прекурсори в процесi синтезу Co(Etm)<sub>3</sub>. Представленi спектри отриманi в iнтервалi довжин хвиль вiд 250 до 750 нм.



**Рисунок 1.** Електронні спектри поглинання спиртових розчинiв Co(Etm)<sub>3</sub> та прекурсорiв отриманнi ВКС кобальту(III).

- 1 – метанольний розчин нiтрату кобальту(II) (концентрація Co(II)  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л);
- 2 – метанольний розчин моноетаноламіну (концентрація HEtm  $2 \cdot 10^{-2}$  моль/л);
- 3 – метанольний розчин Co(Etm)<sub>3</sub> (концентрація Co(III)  $1.5 \cdot 10^{-2}$  моль/л).

Згiдно отриманих результатiв, спостерiгається батохромне змiщення максимумiв d-d смуг поглинання (параметри наведенi в табл.2), притаманних спектру Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> на спектрі ВКС Co(III) з 298 та 514 нм до 376 та 535 нм вiдповiдно. Також помiтне значне зменшення iнтенсивностi смуг наведених переходiв та вiдмiнностi характеру спектральної кривої у порiвнянні з кривими прекурсорiв.



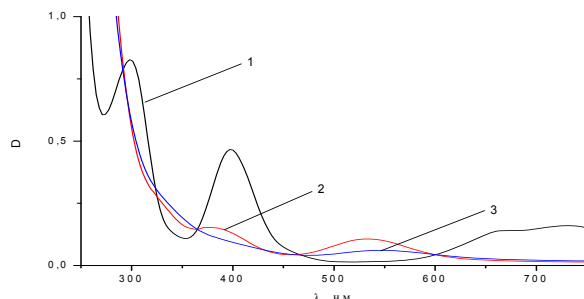
**Рисунок 2.** Електронні спектри поглинання спиртових розчинiв Co(Etm)<sub>3</sub> та прекурсорiв отриманнi ВКС кобальту(III) в УФ дiапазонi.

- 1 – метанольний розчин нiтрату кобальту(II) (концентрація Co(II)  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л);
- 2 – метанольний розчин моноетаноламіну (концентрація HEtm  $4 \cdot 10^{-3}$  моль/л);
- 3 – метанольний розчин Co(Etm)<sub>3</sub> (концентрація Co(III)  $1.5 \cdot 10^{-3}$  моль/л).

Результати спектроскопiчного дослiдження в бiльш вузькiй частинi УФ дiапазону (iнтервал довжин хвиль 200 – 350 нм) наведенi на рисунку 2. Як i у видимiй частинi спектрального дiапа-

зону, спостерігається поступове батохромне зміщення в область менших енергій максимумів моноетаноламіну (смуга при 204 нм) та нітрату кобальту(II) (смуга при 207 нм) до 210 нм на кривій ВКС Co(III).

Також вигляд кривої  $\text{Co}(\text{Etm})_3$  видозмінюється з утворенням «плеча» в інтервалі довжин хвиль між 235 та 290 нм, що може бути обумовлене смугами перенесення заряду і внутрішньолігандними переходами.

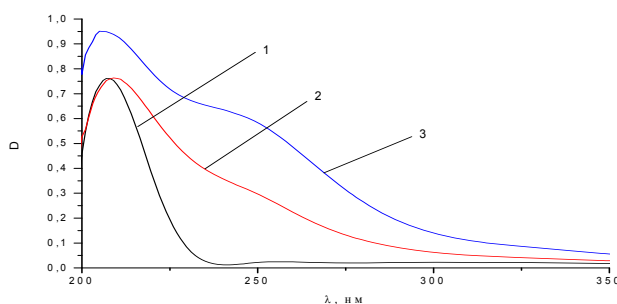


**Рисунок 3.** Електронні спектри поглинання спиртових розчинів  $\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2$  та прекурсорів отриманні триядерного комплексу 2Co-Ni з моноетаноламіном.

- 1 – метанольний розчин нітрату нікелю(II) (концентрація  $\text{Ni}(\text{II})$   $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л);
- 2 – метанольний розчин  $\text{Co}(\text{Etm})_3$  (концентрація  $\text{Co}(\text{III})$   $1.5 \cdot 10^{-2}$  моль/л);
- 3 – метанольний розчин  $\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2$  (концентрації  $\text{Co}(\text{III})$   $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $\text{Ni}(\text{II})$   $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л).

Синтез комплексних сполук 2Co-Ni з етаноламіновими лігандами проводили з попередньо отриманих ВКС Co(III) з відповідними аміноспиртами. На рисунку 3 наведені ЕСП  $\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2$  в порівнянні з електронними спектрами ВКС кобальту(III) з моноетаноламіном та нітрату нікелю(II), що використовувалися при синтезі триядерного комплексу кобальту(III)-нікелю(II).

Згідно до рис.3, в спектрі поліядерного комплексу кобальту(III)-нікелю(II) відсутні смуги d-d переходів з максимумами при 298 нм и 397 нм, які характерні для нітрату нікелю(II). Водночас, аналізуюючи спектр  $\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2$ , можна відмітити зникнення максимуму при 376 нм та батохромне зміщення в область менших енергій смуги з максимумом 535 нм до 547 нм (параметри наведені в табл.2), що були наявні в спектрі ВКС кобальту(III). Крім того, характер спектральної кривої внутрішньокмлексної сполуки кобальту(III) у порівнянні з кривою триядерного комплексу 2Co-Ni з моноетаноламіном дещо змінюється.



**Рисунок 4.** Електронні спектри поглинання спиртових розчинів  $\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2$  та прекурсорів отриманні триядерного комплексу 2Co-Ni з моноетаноламіном.

- 1 – метанольний розчин нітрату нікелю(II) (концентрація  $\text{Ni}(\text{II})$   $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л);
- 2 – метанольний розчин  $\text{Co}(\text{Etm})_3$  (концентрація  $\text{Co}(\text{III})$   $1.5 \cdot 10^{-3}$  моль/л);
- 3 – метанольний розчин  $\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2$  (концентрації  $\text{Co}(\text{III})$   $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $\text{Ni}(\text{II})$   $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л).

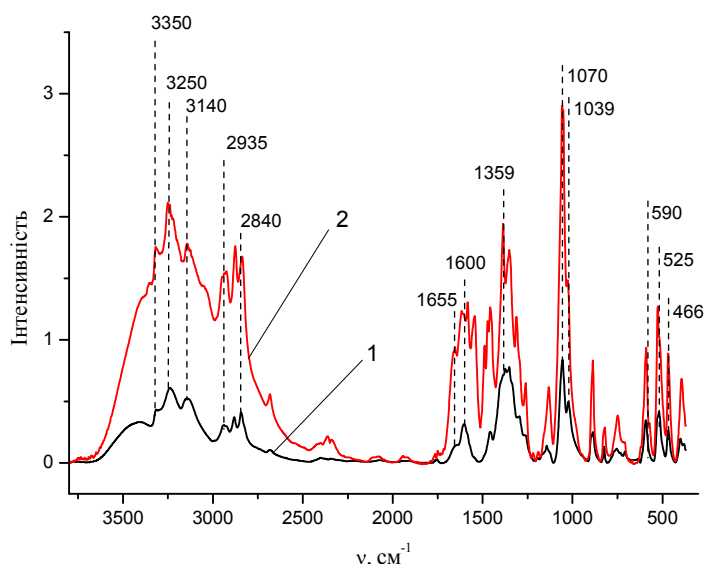
**Таблиця 2.** Параметри d-d смуг поглинання ВКС кобальту(III) та триядерного комплексу 2Co-Ni з моноетаноламіном

Синтезована сполука	$\lambda$ , нм	$\epsilon$
$\text{Co}(\text{Etm})_3$	535	7.12
$\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2$	547	6.09

На рисунку 4 приведенi кривi, вимiрянi в ультрафiолетовiй частинi спектру в дiапазонi хвиль мiж 200 та 350 нм.

Згiдно отриманих результатiв, чiтко спостерiгається вiдмiннiсть характеру спектральної кривої  $Ni[Co(Etm)_3]_2(NO_3)_2$  вiд спектру внутрiшньокмлексної сполуки  $Co(III)$  з моноетаноламіном. Зокрема бiльш виразною стає «полиця» в дiапазонi довжин хвиль вiд 235 до 310 нм, що як i у випадку ВКС  $Co(III)$  ймовiрно обумовлена внутрiшньолiгандними переходами. Пiдводячи пiдсумки проведених дослiджень методом ЕСП, можна пiдкреслити наявнiсть в процесi утворення комплексних сполук батохромного змiщення максимумiв d-d смуг поглинання кобальту. В той же час спостерiгається рiзке пiдвищення поглинання в ультрафiолетовому дiапазонi, при чому поглинанням в УФ областi бiльше нiж у 100 разiв вище аниж у видимiй частинi спектру. Це пояснюється сильною внутрiшньомолекулярною взаємодiєю за рахунок водневих зв'язкiв, що виникають мiж лiгандами, а також утворенням асоцiатiв мiж молекулами розчинника (метанолу) та комплексних сполук. Крім того у випадку нiтратiв металiв вiрогiдним є утворення в розчинi аквакомплексiв кобальту(II) та ймовiрно нiкелю(II) за рахунок молекул кристалiзацiйної води, що присутня у вихiдних прекурсорах синтезу. Якісним пiдтвердженням такої взаємодiї у випадку сполук кобальту(II) є рожеве забарвлення спиртового розчину  $Co(NO_3)_2$ , а не синiй колiр сумiшi, що притаманний безводному розчину нiтрату кобальту(II) у метиловому спиртi.

На рисунку 5 представленi IЧ-спектри ВКС кобальту(III) та гетероядерного комплексу  $2Co-Ni$  з моноетаноламіновими лiгандами.



**Рисунок 5.** IЧ спектри поглинання спиртових розчинiв  $Ni[Co(Etm)_3]_2(NO_3)_2$  та прекурсорiв отриманнi триядерного комплексу  $2Co-Ni$  з моноетаноламіном.

1 – спектр ВКС  $Co(III)$  з моноетаноламіном;

2 – спектр полядерного комплексу  $2Co-Ni$  з моноетаноламіном.

Високочастотна область спектру поглинання характеризується смугами поглинання при  $3350, 3250$  и  $3140\text{ cm}^{-1}$ , зумовлених вiдповiдно валентними коливаннями ОН групи, антисиметричними и симетричними валентними коливаннями N-H зв'язкiв. Крім того, для спектру характернi смуги поглинання в областi частот  $2935, 2840, 1655, 1600, 1359, 1070$  и  $1039\text{ cm}^{-1}$ , що вiдносяться вiдповiдно валентних асиметричних та симетричних коливань  $CH_2$ , просторових деформацiйних коливань ОН та NH, плоских деформацiйних коливань ОН та частотних коливань  $\nu(C-O)$  i  $\nu(CN)$ . Також спектрах комплексних сполук наявнi смуги в областi  $450 - 590\text{ cm}^{-1}$ , якi можна вiднести до смуг валентних коливань зв'язкiв M-O.

Вцiлому збiльшення iнтенсивностi областi поглинання  $\nu(CO)$  при  $1070 - 1010\text{ cm}^{-1}$  на спектри  $Ni[Co(Etm)_3]_2(NO_3)_2$  у порiвняннi зi спектром  $Co(Etm)_3$  може вказувати на координацiю лiган-

дів через атом кисню, а збільшення інтенсивності на спектрі  $\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2$  в області нижче  $600 \text{ cm}^{-1}$  може бути непрямим підтвердженням утворення зв'язків Ni-O.

Смуги поглинання деформаційних коливань  $\delta_{\text{as}}(\text{CH})$  чутливі до комплексоутворення. У лініях ВКС кобальту(III) та  $\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2$  спостерігається однаковий характер поглинання цих смуг в області їх коливань, що може вказувати про однакову координацію  $\text{CH}_2$ -груп в цих комплексах.

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

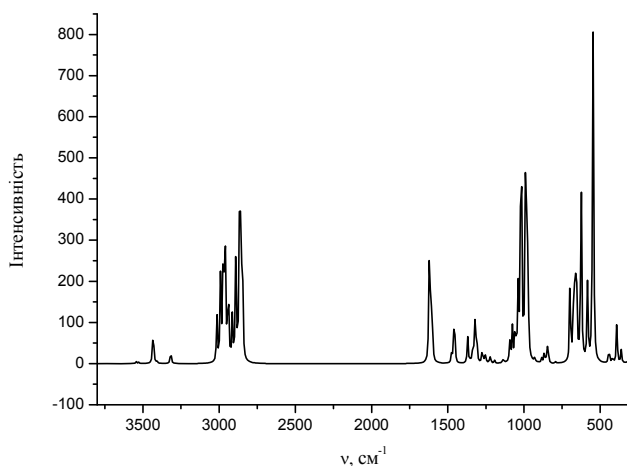


Рисунок 6. Теоретичний ІЧ-спектр ВКС Co(III) з моноетаноламіном.

Порівнюючи розрахований та експериментальний ІЧ-спектри внутрішньокмлексної сполуки кобальту(III) з моноетаноламіном, можна помітити задовільне співпадіння смуг поглинання функціональних груп, що дає можливість стверджувати про справедливості теоретичних квантово-хімічних розрахунків структури вищенаведеної комплексної сполуки, що розглядалися у попередніх дослідженнях [6] та наявності координаційного оточення кобальту(III)  $\text{CoO}_3\text{N}_3$ .

### Висновки

Проведено синтез внутрішньо комплексної сполуки кобальту(III) з моноетаноламіном та триядерного комплексу  $\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2$ . За допомогою електронних спектрів поглинання у видимій та ультрафіолетовій областях спектра, досліджено поетапне протікання реакцій комплексоутворення вищенаведених сполук у метанольній розчині.

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

### Литература

1. А.А. Андрийко, Н.И. Глоба, А.О. Зулфигаров и др. Разряд-ионизация водорода на углеродных нанотрубках. // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – Т.1, №4. – с. 28-31.
2. A.O. Zulfigarov, V.A. Potaskalov, A.P. Pomytkin, A.A. Andriiko et al. Electrochemical synthesis of lithium fullerenes // Chemistry of Metals and Alloys. – 2013. - №6. – p.40-42.
3. V.G. Makhankova, O.Yu. Vassilyeva, V.N. Kozozey et al. Novel polynuclear Cu(II)/Co(II) complexes constructed from one and two  $\text{Cu}_2\text{Co}$  triangles with antiferromagnetic exchange coupling // J. Chem. Soc., Dalton Trans. - 2002. – p. 4253-4259.
4. О.Н. Степаненко, Л.Г. Рейтер Синтез, строение и кислотно-основные свойства комплексов кобальта(III) с аминспиртами // Укр. хим. журн. – 1992. – Т.58, № 12. – с.1047-1053.

5. Удовенко В. В., Герасенкова А.Н. Комплексные соединения кобальта с моноэтаноламином // Журн. неорган. химии. – 1968. – Т.13, № 11. – с.3012-3013.
6. А.О. Зулфігаров, В.А. Потаскалов, О.О. Андрійко Будова та термічний розклад триядерних комплексних сполук  $2\text{Co}(+3)\text{-Ni}(+2)$  з етаноламінами // Укр. хим. журн. – 2016. – Т.82, №7. – с.46-53.

### References

1. A.A. Andriiko, N.I. Globa, A.O. Zulfigarov et al. Razryad-ionizaciya vodoroda na uglirodnyh nanotrubkakh // Voprosy himii i himicheskoi technologii. – 2011. - №4(1). – p. 28-31.(Rus.)
2. A.O. Zulfigarov, V.A. Potaskalov, A.P. Pomytkin, A.A. Andriiko et al. Electrochemical synthesis of lithium fullerenes // Chemistry of Metals and Alloys. – 2013. - №6. – p.40-42.
3. V.G. Makhankova, O.Yu. Vassilyeva, V.N. Kokozev et al. Novel polynuclear  $\text{Cu(II)/Co(II)}$  complexes constructed from one and two  $\text{Cu}_2\text{Co}$  triangles with antiferromagnetic exchange coupling // J. Chem. Soc., Dalton Trans. - 2002. – p. 4253-4259.
4. O.N. Stepanenko, L.G. Reiter Syntez, stroenie i kislotno-osnovnye svoistva kompleksov kobal'ta(III) s aminospirtami // Ukr. him. journ. – 1992. – № 12(58). – p.1047-1053.(Rus.)
5. Udoenko V.V., Gerasenkova A.N. Kompleksnye soedineniya kobal'ta s monoetanolanom // Journ. neorg. himii. – 1968. – № 11(13). – p. 3012-3013.(Rus.)
6. A.O. Zulfigarov, V.A. Potaskalov, A.A. Andriiko Budova ta termichni rozklad triyadernih kompleksnyh spolyk  $2\text{Co}(+3)\text{-Ni}(+2)$  z etanolaminami // Ukr. him. journ. – 2016. – №7(82). – p.46-53.(Ukr.)

*Поступила до редакції 10 квітня 2017 р.*

А.О. Зулфігаров, А.А. Андрійко, С.В. Ковальчук, А.Г. Гребенюк, І.С. Кузеванова, В.А. Потаскалов. Спектроскопические исследования комплексных соединений кобальта(III) - никеля(II) с моноэтаноламином.

Исследован процесс поэтапного образования  $[\text{Ni}(\text{CoEtM}_3)_2](\text{NO}_3)_2$  в спиртовых растворах. Методом электронной спектроскопии в видимой и ультрафиолетовых областях спектра изучено прохождение процесса комплексообразования. С помощью ИК-спектроскопии установлены основные функциональные группы и удовлетворительно описано строение триядерного гетерометаллического комплекса  $2\text{Co-Ni}$  с моноэтаноламином. Подтверждено сохранение координационного окружения кобальта(III) при синтезе  $[\text{Ni}(\text{CoEtM}_3)_2](\text{NO}_3)_2$  из внутрикислотного соединения  $\text{Co(III)}$  с моноэтаноламином.

**Ключевые слова:** моноэтаноламин, гетерометаллический комплекс кобальта(III)-никеля(II), электронные спектры поглощения, ультрафиолетовая и видимая часть спектра, инфракрасная спектроскопия.

A.O. Zulfigarov, A.A. Andriiko, S.V. Kovalchuk, A.G. Grebenyuk, I.S. Kyzevanova, V.A. Potaskalov. Spectroscopic study of complex compounds of cobalt(III) - nickel(II) with monoethanolamine.

The process of stage formation of  $[\text{Ni}(\text{CoEtM}_3)_2](\text{NO}_3)_2$  in alcohol solutions was studied. Electron spectroscopy in the visible and ultraviolet regions of the spectrum was used to study the passage of the complexation process. Using IR spectroscopy, the basic functional groups were established and the structure of the  $2\text{Co-Ni}$  heterometal complex with monoethanolamine was satisfactorily described. The preservation of the coordination environment of cobalt(III) in the synthesis of  $[\text{Ni}(\text{CoEtM}_3)_2](\text{NO}_3)_2$  from the intracomplex compound  $\text{Co(III)}$  with monoethanolamine was confirmed.

**Keywords:** monoethanolamine, heterometal complex cobalt(III)-nickel(II), electronic absorption spectra, visible and ultraviolet regions of the spectrum, infrared spectroscopy.