

Ткачева Т.А.

Оренбургский государственный университет

E-mail: ttkacheva@inbox.ru

ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОВ Ni (II) И Co(II)

Статья посвящена рассмотрению возможности использования карбонилсодержащих металлокомплексных соединений в качестве систем с направленным переносом заряда и энергии. Подобраны и приведены методики синтеза карбонилсодержащих соединений на основе Co (II) и Ni(II), определены физико-химические свойства исследуемых соединений при помощи потенциометрических методов, установлено строение данных веществ посредством ИК- и УФ-спектроскопии.

Ключевые слова: конденсация Клайзена, карбонилсодержащие соединения, перенос заряда.

Натриевые еноляты эфиров дикетокрбонных кислот и некоторые их производные обладают выраженной бактериостатической активностью по отношению к штаммам золотистого стафилококка и кишечной палочки [1]. Кроме этого, карбонилсодержащие системы способны на основе пространственной и структурной организации отдельных фото- и электроактивных компонентов выполнять направленный пространственный транспорт и накопление заряда и/или энергии и обеспечивать функционирование искусственных фотохимических устройств.

Теоретической основой концепции создания фоточувствительных молекулярно-организованных металлокомплексных систем с прогнозируемыми свойствами является модель локализованных молекулярных орбиталей [2], основанная на допущении об определенной степени локализации электронных состояний на металлокомплексных фрагментах и локальных межфрагментарных взаимодействиях, возникающих при объединении металлокомплексов в полиядерные системы.

Синтез исследуемых соединений осуществлялся по общей схеме, основанной на реакции конденсации Клайзена (схемы 1, 2, 3).

Данные таблицы свидетельствуют о том, что:

1) Отрицательное значение ΔG подтверждает возможность самопроизвольного протекания реакций получения карбонилсодержащих соединений;

2) Тепловой эффект (ΔH) для комплекса КС 2 никель положителен, и объясняется это тем, что реакция эндотермическая, но так как реакцию получения проводили на холоду, то и получился малый выход продукта (5,82 % от теоретически возможного);

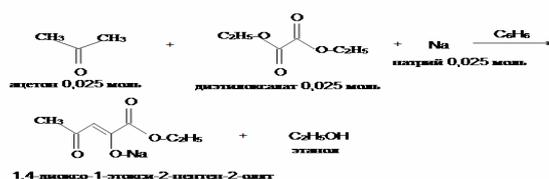


Схема 1. Получение 1,4-диоксо-1-этоксо-2-пентен-2-олат натрия (далее енолят 1)

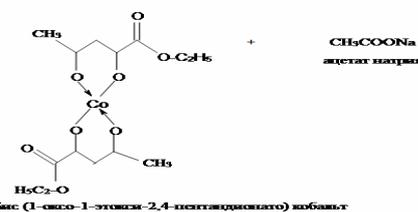


Схема 2. Получение бис (1-оксо-1-этоксо-2,4-пентандионата) кобальт

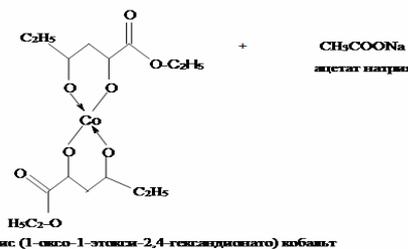
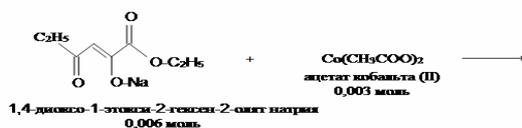


Схема 3. Получение бис (1-оксо-1-этоксо-2,4-гександионата) кобальт

3) Отрицательное значение ΔS свидетельствует об уменьшении степени беспорядка в системе, что характеризует процесс комплексообразования. Изменение энтропии (ΔS) для комплекса КС 2 никель положительно, что также свидетельствует о возможности протекания реакции при высоких температурах.

Положение полосы поглощения ($\lambda - 320$ нм) соответствует образованию комплексу хелатного типа (рисунок 1), что подтверждается справочными данными [3].

Результаты сравнительного исследования енолятов натрия, используемых в качестве лигандов, и комплексов Со (II), Ni (II) на их основе показывает, что наряду с ожидаемым незначительным длинноволновым смещением высокоинтенсивных внутрилигандных спин-разрешенных оптических переходов, комплексы характеризуются наличием новой длинноволновой полосы поглощения. В рамках модели локализованных молекулярных орбиталей, это позволяет отнести данную полосу к переходу с переносом заряда металл \rightarrow лиганд (рисунок 1),

что согласуется с характером высшей заполненной молекулярной орбитали комплексов, имеющей смешанный металл-карбоанионная часть характер.

Строение полученных соединений установлено на основании данных ИК и УФ спектроскопии. Анализ спектральных данных свидетельствует в пользу предложенной структуры.

В ИК-спектре соединения бис (1-оксо-1-этокси-2,4-пентандионато) кобальт (рисунок 2), снятого в пасте твердого вещества в вазелиновом масле, присутствуют следующие полосы поглощения: полоса в области $1111,6 \text{ см}^{-1}$ характеризует валентные колебания группы винильных эфиров $=C-O-C$. Полоса в области $1207,3 \text{ см}^{-1}$ соответствует колебаниям, связанные с группой $C-O-H$. Частоты $1616,9 \text{ см}^{-1}$ соответствует колебаниям $C=C$ связи сопряженной с $C=O$. Интенсивная полоса поглощения при $1730,5 \text{ см}^{-1}$ характеризует валентные колебания карбонильной группы, а именно группы β -дикетонов $-CO-CH_2-O-CO-$, полоса поглощения в области

Таблица 1. Термодинамические показатели полученных комплексных соединений ($T = 298 \text{ K}$)

Вещество	Термодинамические показатели			
	dE/dT	$H \cdot 10^6$, Дж/моль	$-G \cdot 10^6$, Дж/К	$S \cdot 10^6$, Дж/К
КС 1 кобальт	11	-11,897	2,123	-0,033
КС 1 никель	17	-14,783	3,280	-0,039
КС 2 кобальт	10	-11,707	1,930	-0,033
КС 2 никель	6	34,602	1,158	0,120

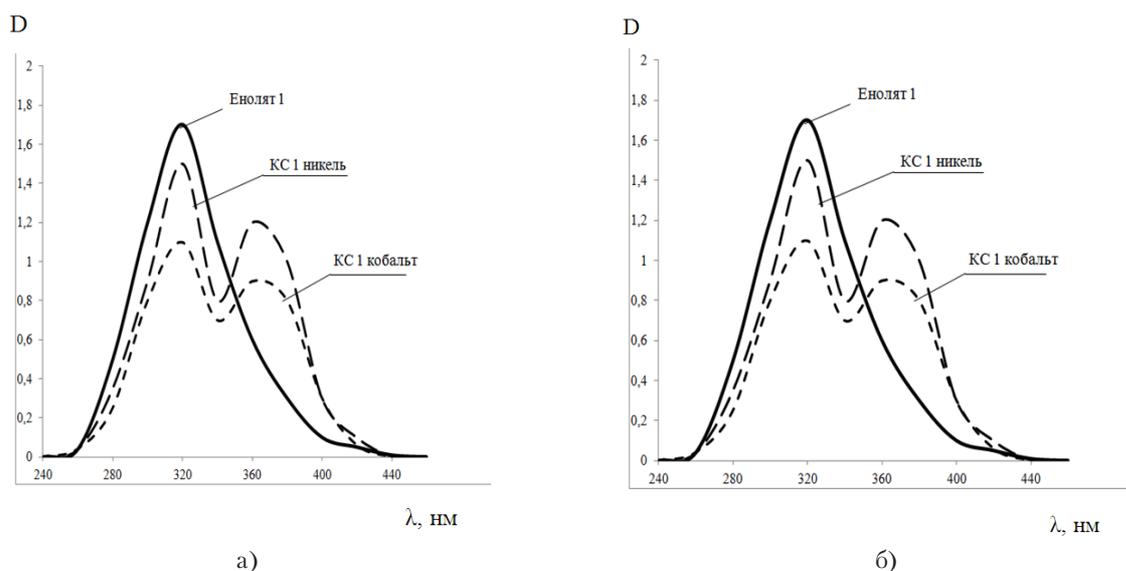


Рисунок 1. а) УФ-спектролята 1 и его комплексов; б) УФ-спектролята 2 и его комплексов

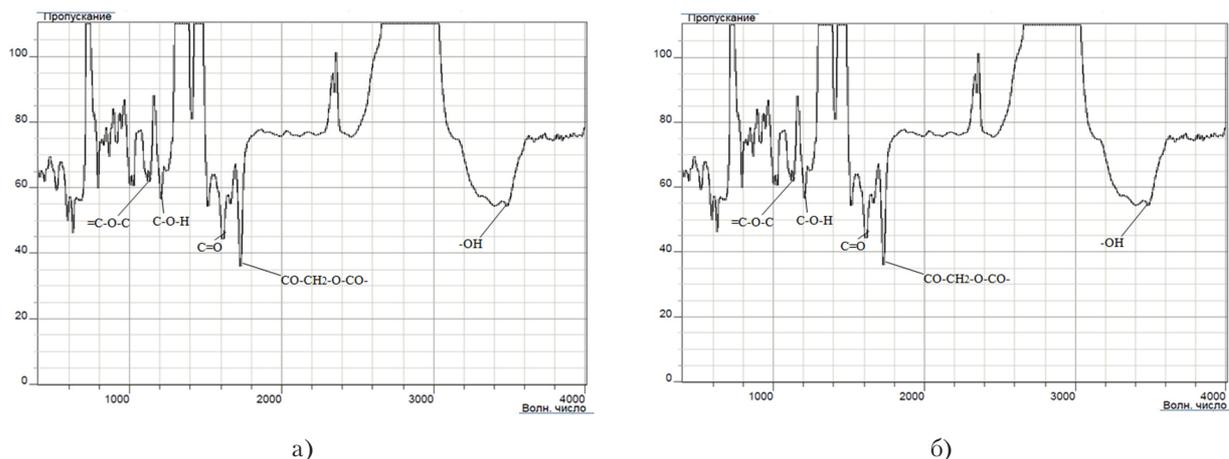


Рисунок 2. а) ИК-спектр КС 1 кобальт; б) ИК-спектр КС 2 никель

3482,7 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям димеров, у которых есть внутримолекулярная водородная связь.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что усовершенствование методик синтеза кар-

бонилсодержащих соединений на основе Со (II) и Ni(II) позволит повысить выход продуктов реакций, полученные соединения могут быть использованы в качестве систем с направленным переносом заряда и энергии.

02.09.2013

Список литературы:

1. Козьминых В.О. Новые технологии в органическом синтезе: получение, изучение особенностей строения и свойства ур-электронноизбыточных псевдодиенолятов металлов / В.О. Козьминых, [и др.] // Материалы Всероссийской науч.-практ. конф. с международным участием. – Оренбург: Оренбургский гос. ун-т, 2008. – С. 155–158.
- 2.Крюков А.И. Основы фотохимии координационных соединений / А.И. Крюков, С.Я. Кучмий. – Киев. : Науч. Думка, 1990. – 280 с.
- 3.Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии / Ю.А. Пентин, Л.В. Вилков. – М. : Мир, ООО «Издательство АСТ». – 2003. - 638 с.

Сведения об авторе:

Ткачева Татьяна Александровна, старший преподаватель кафедры химии химико-биологического факультета Оренбургского государственного университета, кандидат химических наук, 460018, г.Оренбург, пр.Победы, 13, корпус 3, ауд.3333, тел.: (3532) 409320, e-mail: ttkacheva@inbox.ru

UDC 539.186:537; 539.196:537

Tkacheva T.A.

Orenburg state university, e-mail: ttkacheva@inbox.ru

RECEIVING AND REVIEW OF THE SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF CARBONYL CONTAINING COMPLEXES NI (II) AND CO (II)

In this article is considered the possibility of using metal-carbonyl compounds as systems with directional charge transfer and energy transfer. Are presented the methods of synthesis of carbonyl-containing compounds based on Co (II) and Ni (II). Are determined by the physicochemical properties of the compounds using potentiometric methods and the structure of the substances with using IR and UV spectroscopy.

Key words: Claisen condensation, carbonyl compounds, the charge transfer.

Bibliography:

1. Kozminykh V. O. New technologies in organic synthesis: receiving, study of features of a structure and property Ur-electron excess pseudo dienolate metals / Century O. Kozminykh, [etc.]/Materials All-Russian Scientific Conference. with the international involvement. – Orenburg: The Orenburg state. un-t, 2008. – Page 155-158.
2. A.I.Osnovy's hooks of photochemistry of coordination compounds / A.I. Hooks, S.Ya.Kuchmy. – Kiev. : Науч. Thought, 1990. – 280 pages.
3. Pentin Yu.A. Physical methods of research in chemistry / Yu.A. Pentin, L.V.Vilkov. – M: World, JSC Nuclear Heating Plant Publishing House. – 2003. - 638 pages.