## Ткачева Т.А., Саликова А.Н.

Оренбургский государственный университет E-mail: ttkacheva@inbox.ru

# ПОЛУЧЕНИЕ, УСТАНОВЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭТИЛЕНДИАМИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ СО (II) И NI (II) С ДИПИРИДОХИНОКСАЛИНОМ

Комплексные соединения переходных металлов представляют интерес в качестве систем с направленным переносом заряда и энергии. Известно, что такие d-элементы, как палладий и платина образуют подобные соединения. Впервые получены металлохелатные соединения Со (II) и Ni (II) с дипиридохиноксалином, представляющие интерес для дальнейшего исследования.

Усовершенствованы ранее известные методики синтеза лигандов и металлокомплексов на их основе. Изучены физические параметры этилендиаминовых комплексов Со (II) и Ni (II) с дипиридохиноксалином. Низкие интервалы температур плавления подтверждают чистоту полученных соединений. Сведения о растворимости соединений необходимы для дальнейших исследований.

Метод ИК-спектроскопии является достаточно информативным для установления структуры полученных соединений, обнаружения связей и функциональных групп в их составе. Подтверждена структура синтезированных веществ. Изменения в наборе функциональных групп подтверждают процесс комплексообразования.

Изучены оптические свойства полученных веществ. Сравнение спектров поглощения свободных лигандов и металлокомплексов показывает, что комплексообразование приводит к смещению максимумов на спектре в более длинноволновую область (батохромный сдвиг). Установлен тип электронных переходов в соответствии с теоремой Купманса. Показано, что электронные переходы типа металл-лиганд отсутствуют.

Ключевые слова: металлохелаты, системы с направленным переносом заряда и энергии, типы электронных переходов, ИК-спектрометрия.

Комплексные соединения широко распространены и находят применение в технике, фармакологии, в аналитической химии для количественных, качественных определений, в процессах экстракции и концентрирования микроэлементов.

Комплексные соединения образуют как металлы, так и неметаллы.

Особый интерес для современной науки представляют комплексные соединения металлов с различными органическими лигандами. При этом удается реализовать самые разнообразные задачи.

Например, синтезировать биологически активные вещества, соединения с особыми магнитными свойствами, системы с направленным переносом заряда и энергии. Как известно, среди металлов наиболее склонны к процессам комплексообразования d-элементы [1]. Получены этилендиаминовые комплексы Со (II) (3а) и Ni (II) (3б) на основе дипиридохиноксалина (2) с целью изучения их оптических свойств. Синтез металлохелатирующего лиганда осуществлен по ранее известным методикам из 1,10 – фенантролина – 5,6 – диона (1).

Характеристики синтезированных соединений приведены в таблице 1.

#### Экспериментальная часть

Синтез 1,10 — фенантролин — 5,6 — диона. Готовят ледяную смесь концентрированных серной и азотной кислот в соотношении 2:1. Смешивают кристаллический бромид калия с 1,10 — фенантролином в соотношении 1:1.

К смеси бромида калия и 1,10 — фенантролина осторожно прибавляют ледяную смесь кислот и нагревают на песчаной бане с обратным холодильником от одного до трех часов.

Горячий раствор красного цвета вливают в стакан со льдом объемом 500 мл.

Раствор должен изменить окраску на яркожелтую. Раствор нейтрализуют гидроксидом натрия с концентрацией 10 моль/л. Экстрагируют хлороформом. Просушивают экстракт безводным сульфатом натрия.

Отогоняют растворитель на испарителе при T = 50 °C.

Перекристаллизовывают из метанола [2].

$$\begin{array}{c|c}
& & & \\
& & & \\
& & & \\
\hline
& & & \\
& & & \\
\hline
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
& & \\
& & \\
& & \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
& & \\
& & \\
& & \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
& & \\
& & \\
& & \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
& & \\
& & \\
& & \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
& & \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
& & \\
& & \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
& \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
& \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
& \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{$$

Выход составляет 71,4%.

Cинтез  $\partial$ ипири $\partial$ o(f,h)хиноксалина. Синтез дипиридо(f,h)хиноксалина, как и многих хелатирующих лигандов, осуществляется по аналогии с синтезом 2,3-дицианодибензохиноксалин (dicbq). Для начала готовят раствор с молярной массой вещества 48 ммоль/л в метаноле, для этого необходимо растворить 0,5 г 1,10 – фенантролин – 5,6 – диона в 50 мл спирта. Затем полученный раствор нагревают до начала закипания, получившийся горячий раствор фильтруют в сухой стакан и продолжают нагревания. Далее при постоянном помешивании к горячему раствору приливают по каплям этилендиамин до изменения окраски раствора и помутнения. После проявления видимых признаков реакции нагревание продолжают еще в течение 10 минут и охлаждают до комнатной температуры. При постепенном охлаждении появляется осадок молочного цвета, который отфильтровывается и очищается путем перекристаллизации в метаноле. Данная реакция синтеза называется реакцией конденсации с этилендиамином [3].

Выход составляет 52%.

Синтез дипиридо(f,h)хиноксалин-этилендиамин-кобальта. Готовят насыщенные растворы дипиридо(f,h)хиноксалина и ацетата кобальта в метаноле. Полученные растворы смешивают в отдельной емкости в объемном соотношении 1:1, наблюдается изменение окраски растворов.

Далее к полученной смеси по каплям при постоянном перемешивании прибавляют этилендиамин. Наблюдается помутнение раствора. Раствор отстаивают, фильтруют, полученный осадок высушивают при комнатной температуре. В избытке этилендиамина осадок растворяется.

$$\begin{array}{c|c}
N & & & \\
N & &$$

Выход вещества составляет 63,76%.

Синтез дипиридо(f,h)хиноксалин-этилен-диамин-никеля. Синтез дипиридо(f,h)хиноксалин-этилендиамин-никеля осуществляется по той же методике, что и синтез дипиридо(f,h)хиноксалин-этилендиамин-кобальта.

$$\begin{array}{c|c}
N & & & \\
N & &$$

Выход вещества составляет 61,6%.

## Результаты и обсуждение

Строение полученных соединений подтверждено данными ИК-спектроскопии (табл. 2), которые записаня на Ик-спектрометре «Инфра-

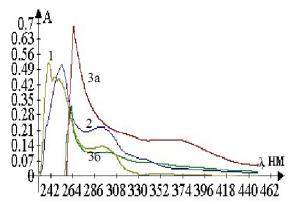


Рисунок 1. Спектры поглощения полученных соединений: 1-1,10-фенантролин-5,6-дион, 2- dpq, 3a- [Co(dpq)En], 36- [Ni(dpq)En]

Таблица 1 – Характеристики физических свойств полученных веществ

Полученное вещество	t <sub>nn</sub> , °C	Растворимость			
		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	Этанол	Метанол	DMSO
1	238 – 239	-	+	+	-
2	190 – 192	T°C	+	-	-
3a	270 – 272	-	-	-	+
36	186 – 188	-	-	-	+

Соединение	ИК спектр, v, см <sup>-1</sup> (тв)		
	$620 - 662 \delta (C_{\Delta r} - H)$		
	$800 - 880 \delta (C_{\Delta r}^{Al} - H)$		
	$1084  \delta_{gc}  (\text{C-H})$		
3a	1167 v (C-N)		
	$1380 - 1400 \delta (C_{Ar} - N)$		
	$1569 (C_{Ar} - C_{Ar} \mu C - N xелат)$		
	$1605 \text{ v } (C_{Ar} - C_{Ar})$		
	$800 - 880 \delta (C_{A}r - H)$		
	$1000 - 1050 \delta (\overset{\land}{C}_{ar} - H)$		
	$1084  \delta_{30}  (\text{C-H})$		
36	$1164 \delta (C_{\Delta r} - N)$		
	$1270 - 1350 \delta'(C_{Ar} - N)$		
	$1400 \mathrm{v} \left( \mathrm{C}_{\Delta r} - \mathrm{C}_{\Delta r}^{\mathrm{u}} \right)$		
	1577 (N-H и C – N хелат)		

Таблица 2. Характеристика ИК-спектров полученных соединений

Таблица 3. Параметры электронных спектров поглощения 1,10-фенантролин-5,6-диона, dpq и комплексов [Co(dpq)En] и [Ni(dpq)En]

Соединение (растворитель)	λ <sub>max</sub> ,HM (lgε)	Отнесение
1,10-фенантролин-5,6-дион (метанол)	240(3,19) 293(2)	C=O C-N
Dpq	251(1,18)	C–N
(метанол)	293(0,82)	C–N
[Co(dpq)En]	265(1,58)	C–N
(ДМСО)	354(0,99)	C–N
[Ni(dpq)En]	262(1,24)	C–N
(ДМСО)	298(0,811)	C–N

люм  $\Phi$ T-02» в пасте твердого вещества в вазелиновом масле.

На рисунке 1 представлены оптические спектры растворов полученных соединений.

Оптический спектр раствора [Ni(dpq)En] в ДМСО характеризуется хорошо различимыми двумя пиками поглощения с оптическими плотностями 0,294 и 0,11 при длинах волн 262 и 298 нм соответственно. по сравнению с электронным спектром поглощения раствора dpq в метаноле наблюдается батохромный сдвиг, что свидетельствует об образовании комплексного соединения.

Кроме того, на положение максимумов оказывает влияние природа растворителя: область поглощения ДМСО начинается при длине волны 255 нм, а метанола — при 177 нм.

Обе полосы поглощения характерны для перехода типа  $n \to \pi^*$ , который характеризует молекулы, содержащие гетероатом, связанный  $\pi$  – связью с соседним атомом. Данный тип перехода имеет минимальную энергию.

На спектре поглощения раствора [Co(dpq) En] в ДМСО хорошо различим один пик поглощения с оптическими плотностями 0,64 при длине волны 265 нм, также на данном графике слабо заметна размытая полоса поглощения с оптической плотностью 0,167 с длиной волны 354 нм соответственно. Также в спектре [Co(dpq)En] наблюдается еще больший батохромный сдвиг. Для первой полосы поглощения характерен  $n \rightarrow \pi^*$  переход, т. к. этот переход находится в самой длинноволновой области поглощения. Аналогичный тип электронного перехода также характерен и для второй полосы поглощения (табл. 3).

Возросшая оптическая плотность комплексного соединения кобальта (II) по сравнению с соединением никеля (II) с идентичными лигандами хорошо согласуется с различиями в электронном строении металлов-комплексообразователей. К сожалению, в исследованных соединениях не обнаружен перенос заряда и энергии типа металл-лиганд.

10.09.2015

Список литературы:

- 1. Ivanova, E.V., Puzyk, M.V., Balashev K.P. Ethylendiamine and 1,10-phenantroline bisciclometallated complexes of Pd (II) and Pt (II) based on 4,6 diphenylpyrimidine // Russian Journal of General Chemistry. 2009. №79(10). P. 2096-2101.
- 2. Ткачева, Т.А. Влияние гетероциклических циклометаллированных лигандов на спектроскопические и электрохимические свойства этилендиаминовых комплексов платины(II) и палладия(II) / Т.А. Ткачева // Дис. Канд. Хим. Наук Санкт-Петербург, 2008. 104 с.
- 3. Черезова, Е.А. Получение, спектроскопические и электрохимические свойства циклопалладированных комплексов на основе замещенных гетероциклических иминов и диазинов / Е.А. Черезова // Дис. Канд. Хим. Наук Санкт-Петербург, 2004. 138 с

## Сведения об авторах:

**Ткачева Татьяна Александровна,** старший преподаватель кафедры химии Оренбургского государственного университета, кандидат химических наук 460018, г. Оренбург, пр-т Победы, 13, тел.: (3532) 372485, e-mail: ttkacheva@inbox.ru

Саликова Анжелика Николаевна, студентка химико-биологического факультета Оренбургского государственного университета 460018, г. Оренбург, пр-т Победы, 13