

# СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КАРБОКСИЛАТОВ МЕТАЛЛОВ, II.

## Влияние различных факторов на инфракрасные спектры бис(2-этил-гексаноата)кобальта(II)

И. ДРЕВЕНИ, О. БЕРКЕШИ, И. А. АНДОР

Кафедра общей и физической химии университета им. Аттилы Йожефа, Сегед

(Поступило в редакцию 21 марта 1983 г.)

Приготовлены соли бис (2-этил-гексаноата) кобальта (II) реакцией двойного обмена при разных  $pH$  водной среды. Показано влияние условий приготовления, присутствия воды и разных количеств 2-этил-гексановой кислоты на спектры продуктов в инфракрасной и видимой областях.

В предыдущем сообщении [1] нами было показано, что при различных соотношениях исходных реагентов, или при введении добавочного основания или кислоты в реакционную среду при синтезе бис(2-этил-гексаноата)никеля(II), инфракрасные спектры (ИКС) образующихся продуктов в значительной мере отличаются. На основании анализа полученных спектров было показано, что в области частот валентных колебаний карбонильных и карбоксилатных групп, появляются новые полосы поглощения, осложняющие ожидаемые спектры. Сделать точное отнесение этих полос к характеристическим колебаниям, объяснить причины их возникновения и частот на основании литературных или наших данных не представлялось возможным.

В данной работе сообщаем экспериментальные результаты с целью накопления систематического материала о влиянии условий синтеза и других факторов на ИКС карбоксилатов металлов переменной валентности. Объектом исследования нами избран бис(2-этил-гексаноат)кобальта(II)  $(Co(oh)_2)$ . При выборе лиганда мы руководствовались тем, что 2-этил-гексановая кислота  $(H(oh))$  представляет собой рацемическую смесь оптических изомеров с относительно большой боковой группой и поэтому ее соли кристаллизуются с трудом. В результате этого представляется возможность получения их спектров в аморфном состоянии, т.е. без осложняющих влияний кристаллической структуры, и, вследствие их значительной растворимости, в органических растворителях.  $Co(II)$  в качестве центрального катиона избран нами, частично как типичный представитель металлов переменной валентности D-поля элементов [2,3], а также потому, что по предварительным опытам оказалось, что реакцию двойного обмена удастся провести в относительно широком интервале равновесных  $pH$  среды без возникновения гетерогенности в системе.

### Объекты и методы исследования

$\text{Co}(\text{eh})_2$  приготавливали реакцией двойного обмена в водном растворе эквимолекулярных количеств солей  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  с концентрацией  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  и 2-этил-гексаноата натрия ( $\text{Na}(\text{eh})$ ) с концентрацией  $0.2 \text{ mol dm}^{-3}$ .  $\text{Na}(\text{eh})$  готовили согласно методике описанной в работе [1].

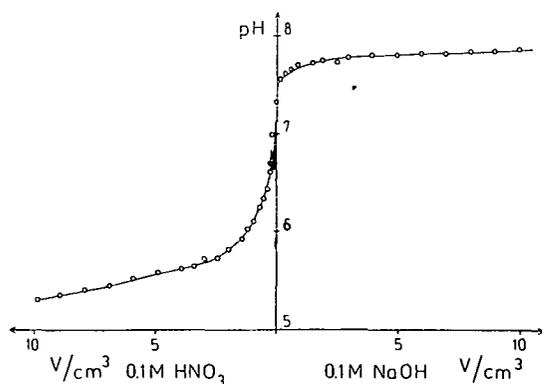
Все применяемые реактивы были аналитической степени чистоты фирмы Reanal кроме  $\text{H}(\text{eh})$ , которая использовалась фирмы Merck качества "zur synthese". Реакцию двойного обмена проводили при  $293 \pm 2 \text{ K}$ . Полученный продукт выделяли экстрагированием хлороформом ( $\text{CHCl}_3$ ), который затем удалялся отгонкой в вакууме при комнатных температурах.

Применяемый в качестве растворителя для снятия спектров  $\text{CHCl}_3$ , промывали раствором  $\text{NaOH}$ , сушили над прокаленным  $\text{CaCl}_2$  и непосредственно перед употреблением, во избежание попадания более значительных количеств влаги, дистиллировали с применением высокоэффективного дефлегматора.

ИКС снимали на приборе MOM-2000 в кюветках с окнами из  $\text{NaCl}$  при толщине слоя  $0.1 \text{ mm}$ . В видимой области длин волн спектры снимали на приборе Zeiss Specord UV, Vis в кварцевых кюветках с толщиной слоя  $1\text{--}50 \text{ mm}$ . pH водных растворов определяли прецизионным прибором типа Radelkis digital pH meter OP-208 с комбинированным стеклянным электродом. Требуемые равновесные pH реакционной среды устанавливали добавками растворов  $\text{HNO}_3$  и  $\text{NaOH}$  с концентрацией  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ .

### Экспериментальные данные и их обсуждение

После сливания эквимолекулярных количеств исходных растворов  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Na}(\text{eh})$  и завершения реакции, водная среда имела значение pH в интервале  $7.15\text{--}7.30$ . На *рис. 1* представлена кривая потенциметрического титрования реакционной системы. Как видно из *рис. 1*; только первоначальные добавки щелочи приводят к более заметному повышению pH. При добавлении кислоты



*Рис. 1.* Кривая потенциметрического титрования реакционной системы приготовления  $\text{Co}(\text{eh})_2$

происходят более значительные изменения: рН среды в большей мере снижается. Признаки гетерогенности в системе в первом случае обнаруживаются выше рН=7.8, во втором — ниже 5.7.

Продукты, выделенные из реакционной среды с разными рН, после проведения описанной выше сушки, имели ИКС представленные на рис. 2. Из данных рис. 2 видно, что наиболее интенсивной полосой спектров является поглощение, находящееся в области 1605—1575  $\text{cm}^{-1}$ , обычно отнесенное к асимметричным валентным колебаниям карбоксилатной группы ( $\nu_{\text{as}}\text{CO}_2^-$ ) [4]. Однако, если проследить за изменением вида этой полосы с повышением рН реакционной среды приготовления продуктов, то нетрудно заметить существование трех полос поглощения при 1605, 1595 и 1575  $\text{cm}^{-1}$ . Происходящая постепенная смена относительной интенсивности указанных полос приводит к обычно называемому «сдвигу» сложной полосы. Согласно полученным данным, в соединениях  $\text{Co}(\text{eh})_2$  обнаруживаются по крайней мере три, отличающихся друг от друга электронным строением, состояния группы  $\text{CO}_2^-$ . В соответствии с этим в ИКС обнаруживается также повышение волнового числа полосы поглощения, отнесенной к симметричным валентным колебаниям карбоксилатной группы ( $\nu_s\text{CO}_2^-$ ) [4], от значений 1415  $\text{cm}^{-1}$  до 1430  $\text{cm}^{-1}$ .

Замечательно, что в области волновых чисел, где находятся полосы поглощения карбоксильной группы кислот ( $\nu\text{C}=\text{O}$ ) в мономерном ( $\sim 1750\text{ cm}^{-1}$ ) и димерном ( $\sim 1715\text{ cm}^{-1}$ ) состояниях, также однозначно видно наличие серии полос при 1750, 1715 и 1690  $\text{cm}^{-1}$ . В этой серии полос поглощения, при общем возрастании их интенсивностей с понижением рН среды приготовления продуктов, происходит увеличение относительной интенсивности более высокочастотных составляющих серии. Следовательно, в составе  $\text{Co}(\text{eh})_2$  в принятых условиях их приготовления и снятия ИКС обнаруживаются кроме  $\nu_{\text{as}}\text{CO}_2^-$  и колебания  $\nu\text{C}=\text{O}$  также в разных электронных состояниях.

В ИКС большинства исследованных продуктов не обнаруживается полоса поглощения, соответствующая валентным колебаниям гидроксильных групп ( $\nu\text{OH}$ ), находящихся в связанных состояниях, в области 3500—3200  $\text{cm}^{-1}$ . Однако, в образцах, полученных при рН среды превышающих значения 7.7, находим полосу  $\nu\text{OH}$  (рис. 2). В этих случаях, ввиду исключенности присутствия ошутимых количеств воды в системе, можно предположить, что диффузная полоса около 3350  $\text{cm}^{-1}$  показывает наличие основной соли  $\text{Co}(\text{OH})(\text{eh})$ . Подтверждается это представлением и тем, что дальнейшее повышение рН среды при

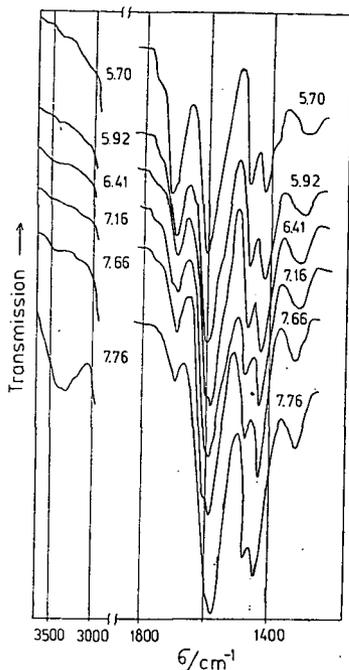


Рис. 2. ИКС продуктов в  $\text{CHCl}_3$ , полученных реакцией двойного обмена  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}(\text{eh})$ , при различных рН водной среды. Цифры на кривых соответствуют равновесным рН среды при синтезе образцов.

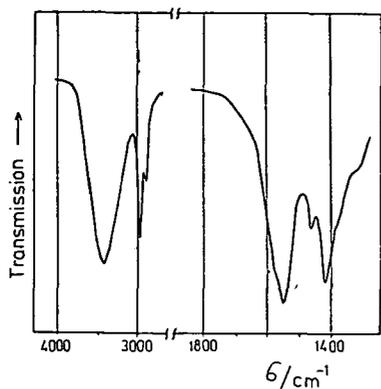


Рис. 3. ИКС образца полученного при pH среды 8.20, в КВг таблетке

имеющего  $\nu_{\text{as}}\text{CO}_2^-$  при  $1550\text{ cm}^{-1}$  [1], в образующийся при более высоких pH продукт, нет еще возможности.

Известно, что при точном определении полос поглощения металло-карбоксилатов всегда представляет определенную трудность, если в образцах может содержаться вода. На рис. 4 представлены ИКС безводного образца  $\text{Co}(\text{eh})_2$ , полученного при pH среды 5.70 (кривая 1) и после добавки воды в исследуемый раствор (кривая 2). Из данных рис. 4 очевидно, что в области карбонильных и карбоксилатных колебаний не произошли в спектре никакие изменения и лишь в области колебаний  $\nu\text{OH}$  появилась диффузная полоса.

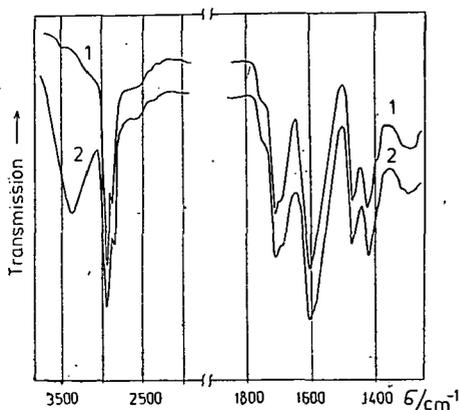


Рис. 4. ИКС образца в  $\text{CHCl}_3$ , полученного при pH среды 5.70 — 1, с добавкой воды — 2.

синтезе до значения 8.2 приводит к образованию продукта, который выделяется в виде осадка синего цвета, не растворяющегося в  $\text{CHCl}_3$ . ИКС такого продукта, спрессованного в таблетку с КВг, представлен на рис. 3. Как видно, в спектре наблюдается резкое повышение интенсивности полосы  $\nu\text{OH}$  около  $3400\text{ cm}^{-1}$  и продолжается тенденция сдвига полосы  $\nu_{\text{as}}\text{CO}_2^-$  в сторону меньших волновых чисел, найденная в ИКС при повышении pH среды образования продуктов. Определить на основании полученных данных, что повышение интенсивности более низкочастотных полос поглощения в серии  $\nu_{\text{as}}\text{CO}_2^-$  происходит ли вследствие изменений в электронных конфигурациях карбоксилатных групп, или вследствие вхождения примеси  $\text{Na}(\text{eh})$ ,

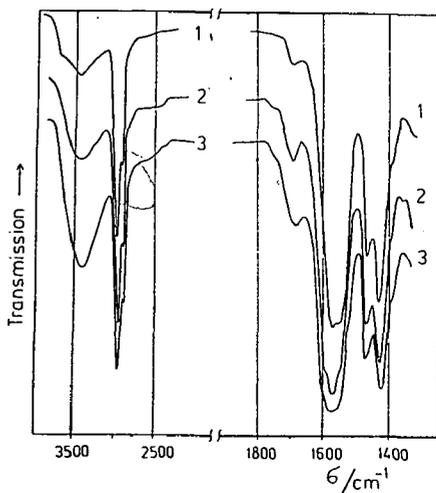


Рис. 5. ИКС образца в  $\text{CHCl}_3$ , полученного при pH среды 7,76 — 2, с добавкой воды — 3, и после нагревания — 1

Совсем иная картина наблюдается при вариациях обработки продукта, полученного при рН среды 7.76 (рис. 5). Спектр этого образца в обезвоженном  $\text{SnCl}_3$  представлен на кривой 2. Добавление воды в раствор (кривая 3) приводит к увеличению интенсивности полосы  $\nu_{\text{OH}}$  ( $\sim 3350 \text{ cm}^{-1}$ ), расширению пика полосы  $\nu_{\text{asCO}_2^-}$  ( $\sim 1570 \text{ cm}^{-1}$ ) и к снижению волнового числа  $\nu_s\text{CO}_2^-$  ( $1420 \text{ cm}^{-1}$ ). Если из данного раствора удалить воду азеотропным выпариванием с  $\text{SnCl}_3$ , то ИКС принимает вид представленный на кривой 1. Из этой кривой видно заметное снижение интенсивности полосы при  $1690 \text{ cm}^{-1}$ , что свидетельствует об удалении также и некоторого количества связанной кислоты. Изменяется и форма пика полосы  $\nu_{\text{asCO}_2^-}$ ; вследствие увеличения относительной интенсивности ранее еле заметного плеча, находящегося при  $1550 \text{ cm}^{-1}$ . Необходимо отметить также, что полоса, соответствующая  $\nu_s\text{CO}_2^-$  несколько смещается в коротковолновую сторону.

На рис. 6 представлены данные, показывающие изменения происходящие в ИКС суспензии образца (полученного при рН среды 8.20) в  $\text{SnCl}_3$ , с расчета состава  $\text{Co(OH)(eh)}$  с концентрацией  $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ , при добавлении возростающих количеств  $\text{H(eh)}$ . Увеличение интенсивности характеристических полос  $\nu_{\text{asCO}_2^-}$  и  $\nu_s\text{CO}_2^-$  свидетельствует о повышении растворимости в  $\text{SnCl}_3$  образующегося при добавлении  $\text{H(eh)}$  соединения. В области полос поглощения карбонильных колебаний наблюдаются явления, которые обнаруживались нами выше при понижении равновесных рН среды образования продуктов реакции двойного обмена.

Весьма примечательно явление, представленное на рис. 7. Если провести нагревание растворов, ИКС которых показана на рис. 6 до  $330 \text{ K}$ , то, наряду с повышением интенсивности карбоксилатных полос поглощения, наблюдает-

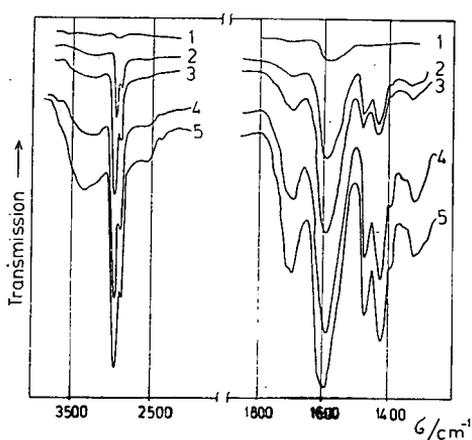


Рис. 6. ИКС образца, полученного при рН среды 8.20, в  $\text{SnCl}_3$  с концентрацией  $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$  при разных концентрациях  $\text{H(eh)}$  ( $\text{mol dm}^{-3}$ ):  $5 \cdot 10^{-3}$  — 1,  $5 \cdot 10^{-2}$  — 2,  $1 \cdot 10^{-1}$  — 3,  $2 \cdot 10^{-1}$  — 4,  $3 \cdot 10^{-1}$  — 5

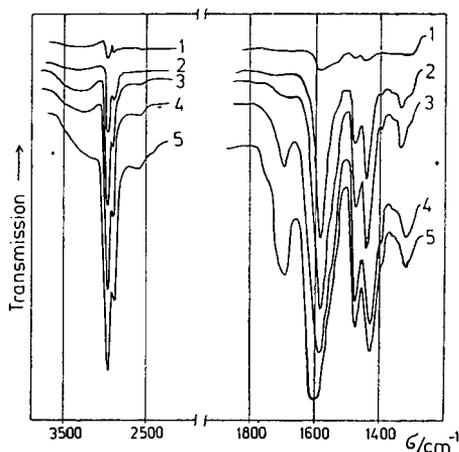
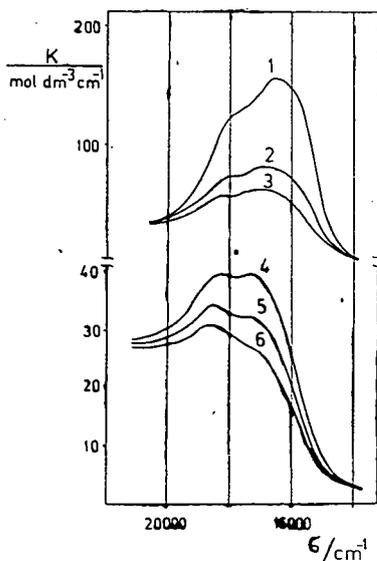


Рис. 7. ИКС образца, полученного при рН среды 8.20, в  $\text{SnCl}_3$  с концентрацией  $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$  при разных концентрациях  $\text{H(eh)}$  ( $\text{mol dm}^{-3}$ ) после нагревания до  $330 \text{ K}$ :  $5 \cdot 10^{-3}$  — 1,  $5 \cdot 10^{-2}$  — 2,  $1 \cdot 10^{-1}$  — 3,  $2 \cdot 10^{-1}$  — 4,  $3 \cdot 10^{-1}$  — 5

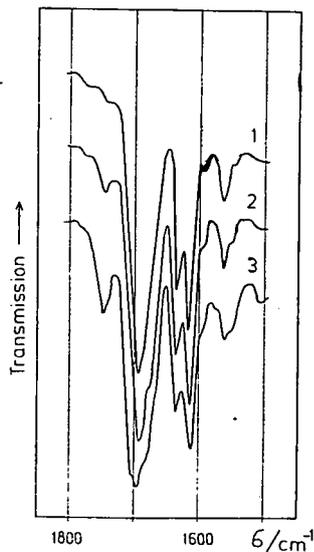
ся также и обострение их пиков. Это явление особенно заметно у растворов, содержащих половинную и эквимолекулярную концентрации  $\text{H}(\text{eh})$ .

Для выяснения вопроса, что происходит при добавлении  $\text{H}(\text{eh})$  к кобальтовой соли этой же кислоты, нами были сняты спектры в видимой области длин волн. На *рис. 8* представлены оптические спектры растворов образца, полученного при  $\text{pH}$  среды 7.76, в  $\text{CHCl}_3$  с концентрацией  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ , при различных количествах добавленной  $\text{H}(\text{eh})$ . Из данных *рис. 8* следует, что в симметрии окружения кобальта (II) происходят закономерные изменения с переходом из главным образом тетраэдрической в октаэдрическую конфигурацию [5]. Эти данные свидетельствуют о связывании молекул кислоты в координационной сфере кобальта (II), вследствие чего происходит резкое снижение молекулярного коэффициента поглощения и смена максимума поглощения от  $16\,500 \text{ cm}^{-1}$  исходного раствора к  $18\,600 \text{ cm}^{-1}$ , при достижении концентрации  $\text{H}(\text{eh})$   $0.63 \text{ mol dm}^{-3}$ . Связывание кислоты, однако, не может быть очень сильным, поскольку, как это видно из данных *рис. 9*, карбонильная полоса, обнаруживаемая в ИКС образца ( $\text{pH}$  среды получения 7.66) исчезает после обработки хлороформового раствора водными растворами  $\text{NaOH}$ .

Таким образом, из представленных данных следует, что в ИКС исследованного карбоксилата кобальта(II) в значительной мере отражаются условия приготовления образца. Очевидно также, что продукты реакции двойного об-



*Рис. 8.* Оптические спектры образца, полученного при  $\text{pH}$  среды 7.71, в  $\text{CHCl}_3$  с концентрацией  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  при разных концентрациях  $\text{H}(\text{eh})$  ( $\text{mol dm}^{-3}$ ): 0 — 1,  $2.5 \cdot 10^{-2}$  — 2,  $5 \cdot 10^{-2}$  — 3,  $3.8 \cdot 10^{-1}$  — 4,  $5 \cdot 10^{-1}$  — 5,  $6.3 \cdot 10^{-1}$  — 6



*Рис. 9.* ИКС образца, полученного при  $\text{pH}$  среды 7.66, в  $\text{CHCl}_3$  после промывания раствором  $\text{NaOH}$  (в воде с концентрацией,  $\text{mol dm}^{-3}$ ): 0 — 1,  $5 \cdot 10^{-2}$  — 2,  $1 \cdot 10^{-1}$  — 3

мена в большинстве изученных случаев не представляют собой однородный продукт. Полученные данные позволяют сделать заключение о том, что для выяснения структуры карбоксилатов различных металлов, по-видимому, весьма пригодно применение аниона такой кислоты, который представляет возможность исследования спектров в органических растворителях.

#### Литература

- [1] Беркеш, О., И. А. Андор: *Acta phys. et Chem., Szeged*, **29**, 79 (1983).
- [2] Коттон, Ф., Дж. Уилкинсон: Современная неорганическая химия, «Мир», Москва, 1969. Часть 3, с. 278.
- [3] Szabó, Z., J. Nyilasi: *A szervetlen kémia alapjai (Основы неорганической химии)*, Műsz. Könyvkiadó, Budapest, 1981. 95 о.
- [4] Накамото, К.: Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений, «Мир», Москва, 1966.
- [5] Császár, J., M. Bán: *Optikai szinkép, ligandumtér-elmélet, komplex szerkezet (Оптические спектры, теория поля лигандов, структура комплексов)*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1972. 252. о.

#### SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF METAL CARBOXYLATES II. THE EFFECTS OF DIFFERENT FACTORS ON THE IR SPECTRA OF bis (2-ethylhexanoate)Co(II)

*I. Dreveni, O. Berkesi and J. A. Andor*

The title compound was produced in aqueous solutions of different pH by double exchange reaction. The effects of the presence of water and different concentrations of 2-ethylhexanoic acid on the spectra of the products were demonstrated in the IR and visible regions.