

ИНФРАЦРВЕНИ СПЕКТРИ, НА ОБИЧНА И НА НИСКА ТЕМПЕРАТУРА,
НА ХИДРАТИТЕ НА КОМПЛЕКСИ НА МАГНЕЗИУМ, КОБАЛТ И НИКЕЛ
СО 1-ХИДРОКСИ- И 1,8-ДИХИДРОКСИАНТРАХИНОН

ROOM- AND LOW-TEMPERATURE INFRARED SPECTRA OF THE HYD-
RATES OF MAGNESIUM, COBALT AND NICKEL COMPLEXES
OF 1-HYDROXY- AND 1,8-DIHYDROXYANTHRAQUINONE

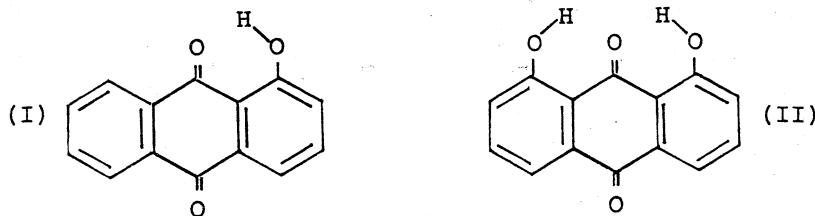
Б. Шойшрајанов и М. Цакиќ

Хемиски факултет, Универзитет "Кирил и Методиј" - Скопје

ABSTRACT: The infrared spectra recorded at liquid-nitrogen temperature are helpful in identifying the bands which originate from water librations. Their location, on the other hand, shows that the water molecules are coordinated to the metal ions and, as shown by the analysis of the spectra of the partially and almost completely deuterated analogues, form hydrogen bonds considerably different in strength.

УВОД

Интересот што за испитување на вибрационите спектри на различни кристалохидрати постои на Хемискиот факултет во Скопје, како и тврдењето [1] дека врз основа на наводното отсуство на либрациони ленти на водата во инфрацрвените спектри на хидратите на металните комплекси на 1-хидроксиантрахинон (I) може да се заклучи дека кај овие соединенија во-



дата не е координирана за металот, туку е само водородно сврзана, нè поттикнуа да се зафатиме со поподробна анализа на

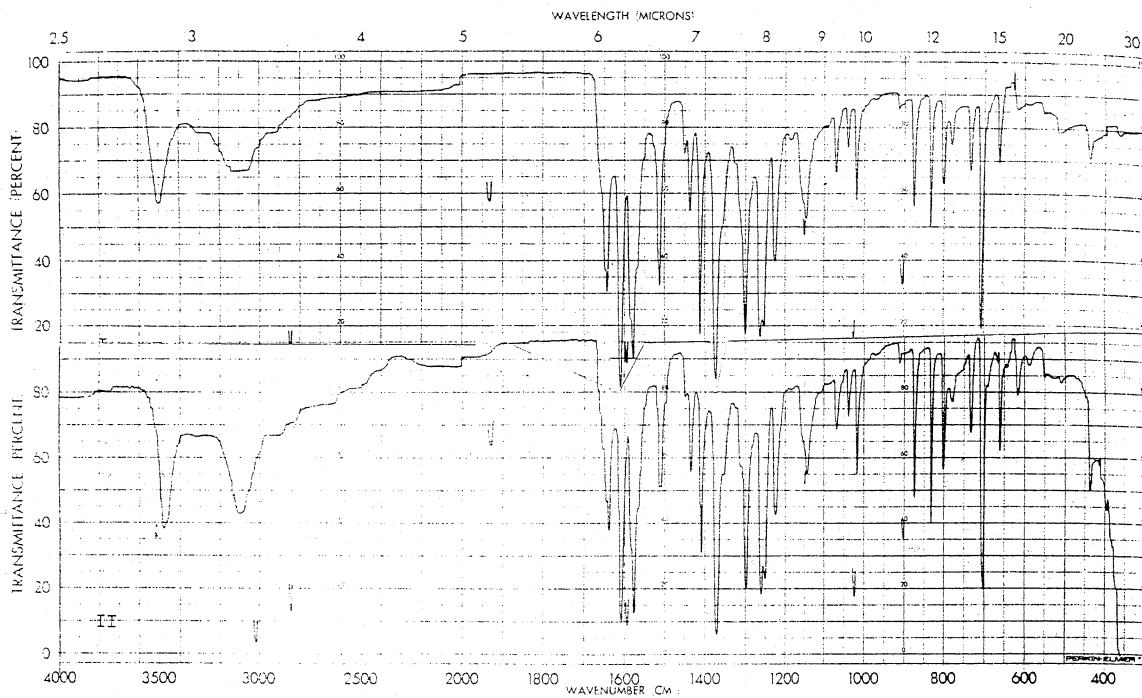
спектарот на водата кај овие соединенија и, истовремено, да ги изучиме спектрите и на аналогните комплекси на 1,8-дихидроксиантрахинон (II). Овие последни соединенија изгледа дека порано не само што не биле изучувани со помош на инфрацрвена спектроскопија, туку не биле, колку што ни е познато, ни синтетизирани.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

Металните комплекси беа синтетизирани по метода слична на онаа на Jaworska *et al.* [1], додека хидратите и деутератите беа од нив приготвени и тоа по хидротермален пат - со повеќедневно стоење на суспензија на добиените комплекси во H_2O или во D_2O во затопени ампули на $80^\circ C$. Инфрацрвените спектри беа снимени на инструментот Perkin-Elmer 521, при што за снимање на нискотемпературните спектри беше ползувана ќелијата VLT-2 на RIIC-London. За ладење беше употребуван течен азот.

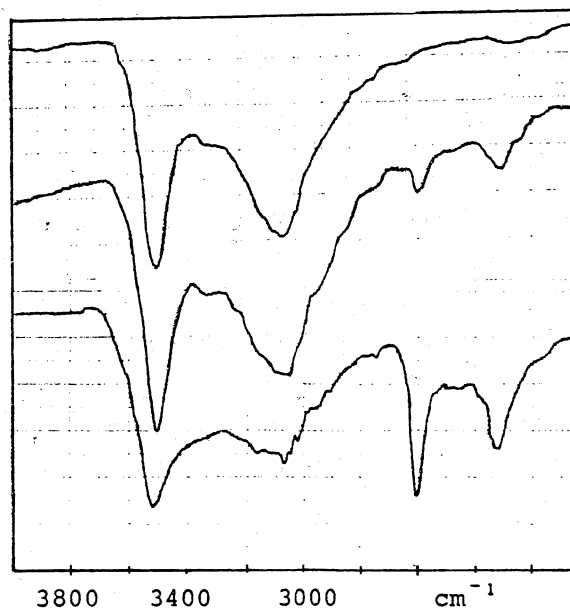
РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Во спектарот на комплексот на кобалт со 1-хидроксиантрахинон (спектрите на другите два комплекса се, во основата, идентични) се гледаат (в. Сл. 1), во OH валентната област, две ленти - едната потесна, на $\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ и другата, на $\sim 3100\text{ cm}^{-1}$, значително поширока. Jaworska *et al.* [1] само првата од овие две ленти ја припишале на валентна OH вибрација, додека втората ја интерпретирале како резултат на *CH* валентни вибрации. Резултатите од парцијалното деутерирање, меѓутоа (в. Сл. 2), недвосмислено покажуваат дека последнава асигнација не може да биде целосно точна и дека најголем дел од интензитетот на лентата на околу 3100 cm^{-1} потекнува од валентна вибрација на водата. И во OD валентната област, имено, постојат барем две ленти (на околу 2600 и 2340 cm^{-1}) што, заради начинот на кој деутерирањето е вр-



Сл. 1. Инфрацрвени спектри на собна и на ниска температура на комплексот на кобалт со 1-хидроксиантрахинон

шено, мора да потекнуваат од вибрации на HDO или D₂O (при мала содржина на деутериум само првите се присутни во позначително количество). Мошне веројатно е дека се работи не за два типа вакви молекули, туку за еден тип, но таков кај кој едниот протон е вклучен во образување на слаби, а другиот на значително посилни водородни врски.

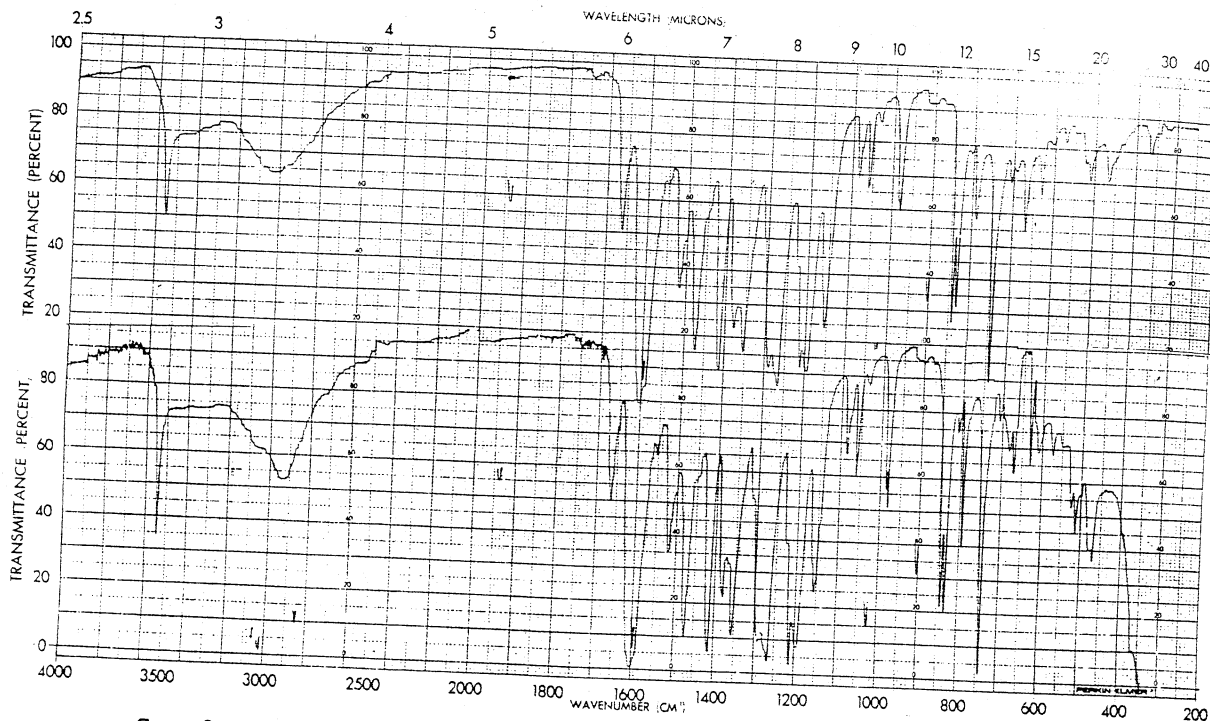


Сл. 2. OH и OD валентна област во спектрите на протонираниот и на партијално деутерираните хидрати на комплексот на кобалт со 1-хидроксиантрахинон

Всушност, применувајќи го соодносот најден од Berglund и соработниците [2], $0_w \dots 0$ растојанијата може да се проценат како блиски до 299 и 269 pm соодветно, додека врз основа на Badger-Bauer-овото правило [3,4] за енталпиите на образување на двата типа водородни врски се добиваат вредности од 11,1 и 38,5 kJ/mol соодветно (поголемо значење при проценката на *разликише* во јачината на водородните врски има, секако, *разликаша* на овие две вредности).

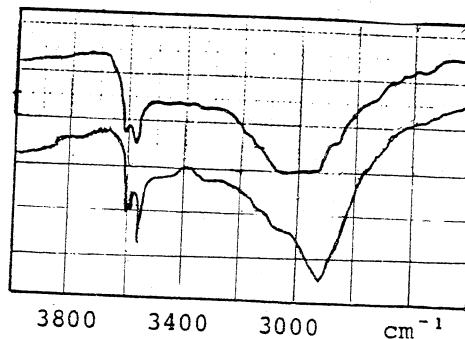
Споредувањето на нискотемпературните спектри со оние снимени на собна температура овозможува (в. Сл. 1) релативно сигурна асигнација на лентите што потекнуваат од *либрации* на водата. Со снижување на температурата, имено, соодветните ленти се изоструваат, се поместуваат кон повисоки фреквенции и, барем привидно, добиваат во интензитет. Во дадениот случај, врз основа на температурното однесување, на либрации може да се припишат лентите што се јавуваат на околу 760, 588 и 530 cm^{-1} . Појавата на *шири* ленти со либрационо потекло не е неочекувана ако се има предвид значителната несиметричност на молекулите вода што е сугерирана со анализата на валентната област, а која овозможува со позначителен интензитет да се јават не само на мавталната (*wagging*) и нишалната (*rocking*), туку и вителната (*twisting*) либрации. Попрецизната асигнација на секоја од трите ленти на даден либрационен мод, меѓутоа, е практички невозможна во вака комплициран спектар.

Ситуацијата со комплексите на 1,8-дихидроксиантрахинон е доста слична. И тука, како што се гледа од спектарот на комплексот на кобалт (Сл. 3), во валентната ОН област постојат барем една тенка и една поширока лента, но тие се наоѓаат на околу 3560 и 3040 cm^{-1} соодветно кај протонираното и на околу 2630 и 2250 cm^{-1} кај деутерираното соединение, т.е. *повисоко* и *пониско* соодветно одошто кај комплексите на металите со 1-хидроксиантрахинон. При внимателно гледање, всушност, во овие области може да се забележат и додатни максимуми и превои, додека во спектарот на комплексот на магнезиумот



Сл. 3. Инфрацрвени спектри (на собна и на ниска температура) на комплексот на кобалт со 1,8-дихидроксиантрахинон

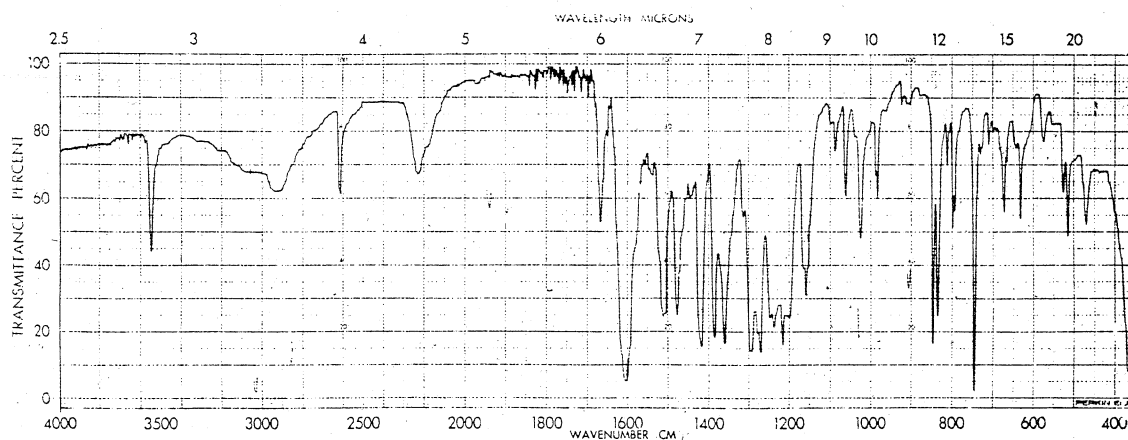
(в. Сл. 4) во областа над 3500 cm^{-1} се гледаат две ленти кои, на ниска температура, покажуваат и додатно расцепување. Спектарот, пак, на комплексот на никел е, главно, сличен на оној на кобалтовиот аналог.



Сл. 4. OH валентна област (собна и ниска температура) во спектарот на комплексот на никел со 1,8-дихидроксиантрахинон

Од ваквиот изглед на спектрите може да се заклучи дека во сите три комплекси постојат, без сомнение, молекули вода што образуваат доста силни водородни врски (проценетата, врз основа на фреквенција-

та од околу 3000 cm^{-1} , енталпија на образување изнесува околу 44 kJ/mol , но не е сосема сигурно дека и острите ленти над 3500 cm^{-1} се должат токму (или - само) на вибрации на вода. Последново особено заради тоа што во спектарот на деутерираните комплекси (в. Сл. 5) се гледа, на



Сл. 5. Нискотемпературен спектар на делумно деутерираниот комплекс на кобалт со 1,8-дихидроксиантрахинон

околу 1020 cm^{-1} , лента што ја нема во спектарот на протонираните аналози (спореди со Сл. 3). Макар што не е исклучено спомнатата лента да биде дел од прогресија на ленти слична на оние што во деформационата област на водата се забележани [5] кај други хидрати (споредувањето на спектрите на протонираното и деутерирано соединение открива и други разлики), можно е и друго објаснение - образување на 1:2 комплекси (слични на оние со 1-хидроксиантрахинон), при што во секој од двата лиганда би останала по една OH (односно OD) група од чии деформациони вибрации во рамнината (веројатно спрегнати со други движења) би потекнувала лентата на околу 1020 cm^{-1} и другите ленти што ги нема кај протонираното соединение. Во последниов случај би се очекувало некоја од

лентите и во валентната област да потекнува од ОН (а не само од H_2O) валентни вибрации, додека во понискофреквентната област би се очекувала појавата на деформација надвор од рамнината, при што соодветната лента би била, слично како и лентите што потекнуваат од либрации на водата, температурно осетлива и, заради тоа, тешка за разликување. Како што може да се види (Сл. 3), температурно осетливи, во спектарот на комплексот на кобалт, се лентите што се наоѓаат на околу 790 , 680 и 470 cm^{-1} , а можеби и оние на околу 830 и 610 cm^{-1} , така што тука треба да се бараат ленти што потекнуваат од либрациите на молекулите вода и, евентуално, од $\gamma(\text{OH})$ модот.

Целокупниот изглед на спектрите на комплексите на 1-хидроксиантрахинон и 1,8-дихидроксиантрахинон сугерира структура во која двата лиганди се трансoidно поставени еден во однос на друг, образувајќи со металот два хелатни прстена. Преостанатите две координациони места на металот би биле зафатени со молекули вода, како што следува од постоењето на јасно издиференцирани либрациони ленти. Во комплексите на 1-хидроксиантрахинон (а веројатно и кај оние на 1,8-дихидроксиантрахинон) едниот од протоните на водата би образувал силна водородна врска (веројатно со карбонилен кислород од соседна молекула од комплексот), додека другиот би бил значително послабо сврзан.

ЛИТЕРАТУРА

1. Z. Jaworska, C. I. Jose, T. Urbanski, *Spectrochim. Acta* 30A, 1161 (1974).
2. B. Berglund, J. Lindgren, J. Tegenfeldt, *J. Mol. Struct.* 43, 179 (1978).
3. R. M. Badger, S. H. Bauer, *J. Chem. Phys.* 5, 839 (1937).
4. R. M. Badger, S. H. Bauer, *J. Chem. Phys.* 8, 288 (1940).
5. Необјавени резултати од нашата лабораторија.