

ФУРИЕ ТРАНСФОРМНИ ИНФРАЦРВЕНИ СПЕКТРИ НА ТЕТРААММИНЦИНК МОЛИБДАТ И ТЕТРААММИНЦИНК ВОЛФРАМАТ

Мира Трпковска и Бојан Шоптрајанов

Институт за хемија, ПМФ, Универзитет "Св. Кирил и Методиј", П. фах 162,
91001 Скопје, Македонија
e-mail – mirat@junona.pmf.ukim.edu.mk

Апстракт: Синтетизирани се тетраамминските комплекси на цинк со молибдатен односно волфраматен анјон и снимени се, на собна и ниска температура (температурата на вриење на течен азот), нивните Фурие трансформни инфрацрвени спектри. Спектрите се споредувани со оние на изотипните тетрааммински комплекси на бакар со истите анјони. Заклучено е дека температурата има извесно влијание врз фреквенцијата на *rocking* NH_3 лентата која, во спектрите на обете соединенија, сепак се поместува кон повисоки фреквенции при снижување на температурата. Инаку, фреквенцијата на овој мод во спектрите на изучуваните соединенија е значително пониска од онаа кај соодветните соединенија на бакар, факт што укажува на послабо водородно сврзување.

Клучни зборови: тетраамминцинк молибдат, тетраамминцинк волфрамат, Фурие трансформни инфрацрвени спектри

Вовед

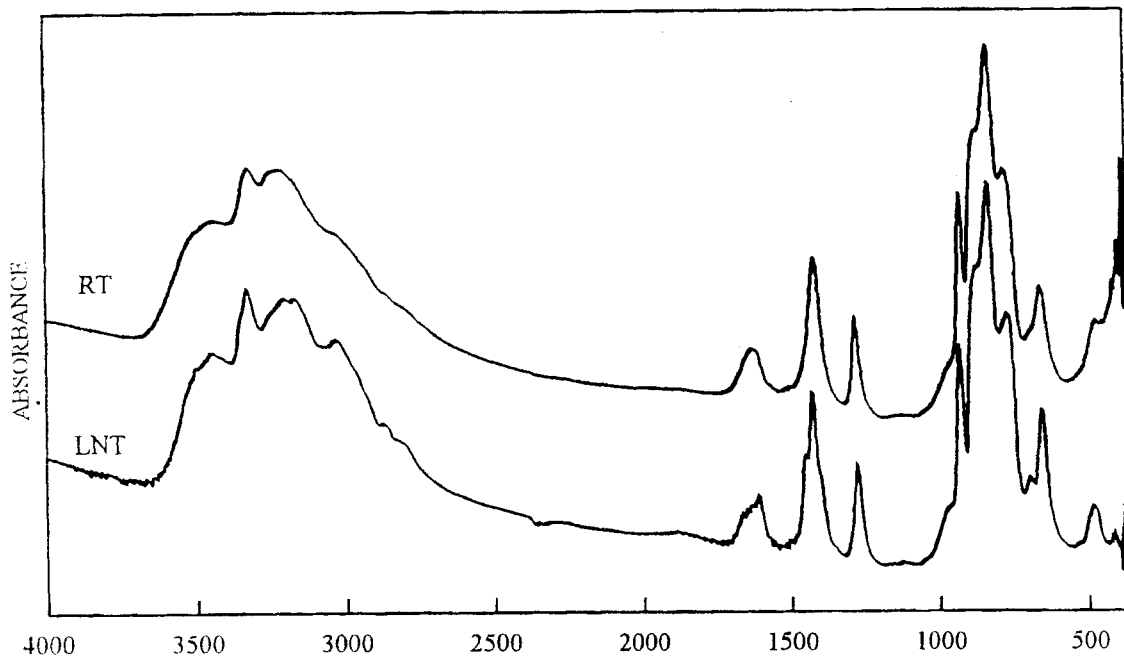
Продолжувајќи ја нашата работа врз синтезата и испитувањето на инфрацрвените спектри на метални тетрааммински комплекси со различни тетраедарски јони [1–5], синтетизиравме тетрааммински комплекси на цинк со молибдатен и со волфраматен анјон и ги снимивме нивните Фурие трансформни инфрацрвени спектри на собна и на ниска температура. Инаку, за $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{WO}_4$ определена е кристалната структура [6] и испитувани се, само на собна температура, конвенционалните инфрацрвени спектри. Снимените спектри на двата комплекса ги споредивме со оние на изотипните комплекси на бакар (тие веќе биле предмет на наши испитувања [7]) и донесовме заклучоци во врска со јачината на водородното сврзување помеѓу молекулите амонијак и тетраедарските јони.

Експериментален дел

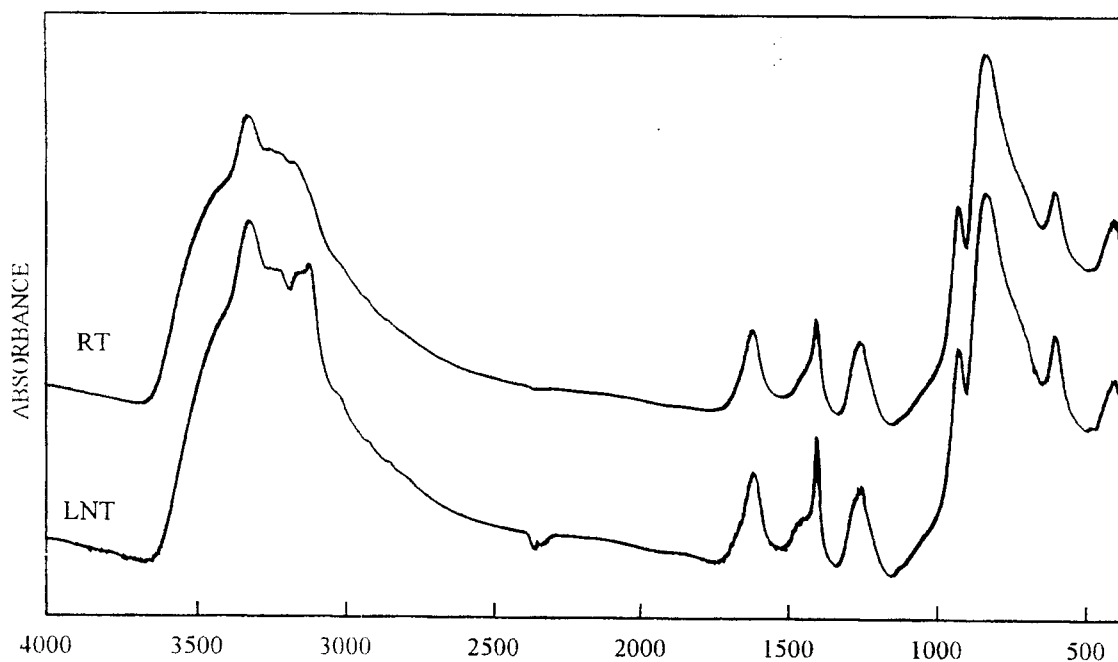
Приготвувањето на испитуваните соединенија е опишано од Müller *et al.* [6], но ние ја користевме поедноставната метода дадена од Morosin [8] во која, за подобра кристализација, наместо алкохол, употребивме диоксан. Фурие трансформните инфрацрвени спектри ги снимивме во пресувани таблети од NaCl на собна и ниска температура на инструментот Perkin-Elmer System 2000 FTIR. Нискотемпературните спектри ги снимаваме со Graceby Specac P/N 21525 нискотемпературна ќелија.

Резултати и дискусија

Инфрацрвените спектри на протираните тетрааммински комплекси на цинк со молибдатен односно волфраматыен анјон, снимени на собна и на ниска температура (RT и LNT соодветно), се дадени на сл. 1 и сл. 2.



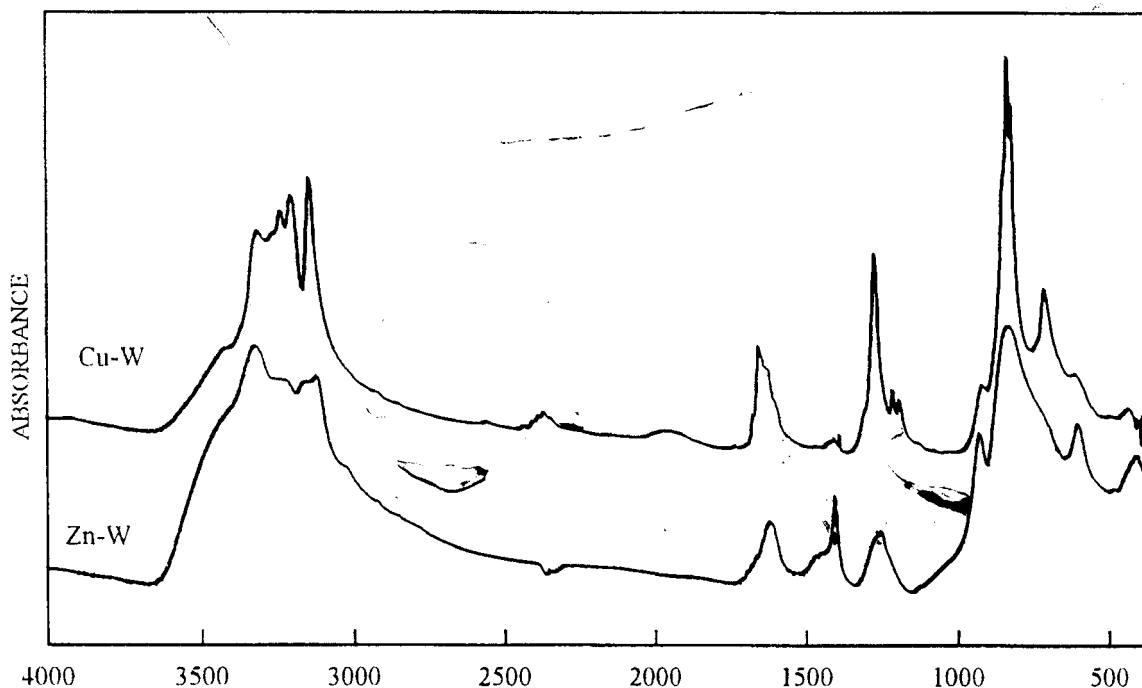
Сл. 1. Фурие трансформни инфрацрвени спектри на $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{MoO}_4$



Сл. 2. Фурие трансформни инфрацрвени спектри на $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{WO}_4$

Како што се гледа, спектрите се доста слични меѓу себе што покажува дека испитуваните соединенија се, најверојатно, изоструктурни. Инаку, асигнацијата на спектралните ленти не претставува тешкотија ако се земат предвид работите на Schmidt и Müller [6,9,10]. Така, лентите во спектрите може да ги припишеме на вибрации на анјоните, вибрации кои се во врска со молекулите од амонијак и вибрации на целиот комплексен катјон (од последниве, само *rocking* NH_3 лентата се јавува во испитуваното подрачје).

Антисиметричната и симетричната валентна NH_3 вибрација даваат широки ленти во високофреквентниот дел од спектарот. Во споредба со ситуацијата кај изотипните соединенија $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{MoO}_4$ и $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{WO}_4$, центроидите на овие ленти кај испитуваните соединенија се наоѓаат на нешто повисоки фреквенции одошто кај соединенијата на бакарот (в. сл. 3) што укажува на послабо водородно сврзување. Како што ќе видиме подолу, овој заклучок е потврден и со анализа на *rocking* NH_3 областа.



Сл. 3. Споредба на нискотемпературните Фурие трансформни инфрацрвени спектри на $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{WO}_4$ (спектралната крива е означена со Zn-W) и на соодветното соединение на бакар (ознаката е Cu-W)

Лентите кои се должат на антисиметричните деформациони NH_3 вибрации се во областа околу 1610 cm^{-1} , а лентите кои се јавуваат околу 1260 cm^{-1} се резултат на симетричните деформациони NH_3 вибрации. Валентните вибрации на MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} анјоните се јавуваат во областа од 900 до 800 cm^{-1} давајќи, според очекувањата, мошне интензивни ленти.

Лентите кои се резултат на *rocking* NH₃ вибрациите обично се јавуваат во областа под 800 cm⁻¹ и од нивната фреквенција може да се донесуваат заклучоци за јачината на водородното сврзување со протоните на молекулите амонијак. При снижување на температурата овие ленти обично се поместуваат кон повисоки фреквенции. Доста неочекувано, температурата нема големо влијание врз фреквенциите на оваа вибрација кај двете испитувани соединенија и при изменување на температурата од собна до температурата на вриење на течниот азот, лентата што се должи на *rocking* NH₃ модот кај обете соединенија се поместува за 4–5 cm⁻¹ кон повисоки фреквенции.

Во спектарот на [Zn(NH₃)₄]MoO₄ оваа вибрација се јавува на повисока фреквенција (околу 650 cm⁻¹) одошто во спектарот на соодветното волфраматно соединение (околу 600 cm⁻¹) што укажува на посилно водородно сврзување кај молибдатното соединение. Од друга страна, кај соединенијата на бакарот, лентата има значително повисока фреквенција (сл. 3) што, повторно, укажува на посилно водородно сврзување кај тетраамминбакар(II) соединенијата во однос на оние на цинкот. Треба да се напомене дека Müller и соработниците [6] во спектарот на [Zn(NH₃)₄]WO₄ на оваа вибрација ја припишуваат лентата на околу 730 cm⁻¹, значително повисоко одошто во спектарот на соединението што ние го снимивме и во област каде што се јавуваат широка лента која е резултат на вибрациите на волфраматниот анјон. Меѓутоа, сличноста во обликот на лентата на ≈ 600 cm⁻¹ во спектарот на [Zn(NH₃)₄]WO₄ и на лентата на околу 710 cm⁻¹ во спектарот на [Cu(NH₃)₄]WO₄ е, според нас, сериозна индикација дека нашата асигнација, изнесена погоре, е поприфатлива.

Литература

- [1] M. Trpkovska and B. Šoptrajanov, *Vestn. Slov. Kem. Društva*, **33 Suppl.** (1986) 41.
- [2] M. Trpkovska, B. Šoptrajanov and L. Andrecva, *Bull. Chem. Technol. Macedonia*, **7** (1989) 147.
- [3] M. Trpkovska and B. Šoptrajanov, *Croat. Chem. Acta*, **65** (1992) 179.
- [4] B. Šoptrajanov and M. Trpkovska, *J. Mol. Struct.*, **267** (1992) 185.
- [5] M. Trpkovska and B. Šoptrajanov, *9th Symposium Spectroscopy in Theory and Practice, Abstracts*, P-52. Bled, 1995, p. 117.
- [6] A. Müller, I. Bochen, E.J. Baran and P.J. Aymonino, *Monatsh. Chem.*, **104** (1973) 836.
- [7] M. Trpkovska and B. Šoptrajanov, *J. Mol. Struct.*, **408/409** (1997) 345.
- [8] B. Morosin, *Acta Crystallogr.*, **B25** (1969) 19.
- [9] A. Müller and J. Baran, *J. Mol. Struct.*, **15** (1973) 283.
- [10] K.H. Schmidt and A. Müller, *J. Mol. Struct.*, **22** (1974) 343.

Abstract

Synthesized are tetraammine complexes of zinc with the molybdate and tungstate anions and recorded, at room and low temperature (the boiling temperature of liquid nitrogen), their Fourier transform infrared spectra. The spectra are compared with those of the isotypical tetraammine complexes of copper with the same anions. It is concluded that the temperature has little influence on the *rocking* NH₃ frequency which, in the spectra of both compounds, is only slightly shifted towards higher frequencies on lowering the temperature. The frequency of this mode in the spectra of the studied compounds is significantly lower than that in the corresponding copper compounds, a fact which is indicative of weaker hydrogen bonding.