

MILORAD ČAKIĆ<sup>1</sup>  
BOJAN ŠOPTRAJANOV<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Tehnološki fakultet,  
Univerzitet u Nišu, Leskovac  
<sup>2</sup> Hemijski institut,  
Prirodno—matematički fakultet,  
Univerzitet „Kiril i  
Metodij“, Skopje

## NAUČNI RAD

547.821 : 547.655.6

## PRIRODA HIDRATA I PIRIDINSKIH ADUKATA KOMPLEKSA KOBALTA I NIKLA SA 5—HIDROKSINAFTAHINONOM

Sintetizirani su piridinski adukti kompleksa kobalta i nikla sa 5—hidroksinaftahinonom (5—HN) i paralelno ispitivani sa odgovarajućim dihidratnim jedinjenjima za koje postoje podaci u literaturi. Ispitivanje ova dva tipa kompleksa primenom metoda Job-a kao i podaci o elementarnom sastavu pokazuju da se radi o kompleksima sa stehiometrijom  $ML_2 \cdot 2H_2O$  odnosno  $ML_2 \cdot 2py$  ( $M$  = metal;  $L$  = 5—HN;  $py$  = piridin), oktedarske konfiguracije kako su pokazala magnetohemijska merenja. Ispitivanje, pak, infracrvenih spektara je pokazala da su voda i piridin kod odgovarajućih jedinjenja koordinirani za atom metala i da ovi kompleksi imaju slabo izražen helatni karakter.

Hidratni kompleksi kobalta i nikla sa 5—hidroksinaftahinonom (5—HN) su poznati u literaturi<sup>1,2</sup>. Za ove komplekse se zna, na osnovu rezultata elementarne analize, da im je odnos metala prema ligandu jednak 1:2, a na osnovu termogravimetrijskih merenja da u svojoj strukturi sadrže dva molekula vode<sup>1</sup>. Autori<sup>1</sup> su svoju pažnju posvetili prvenstveno ispitivanju termičkih osobina ovih kompleksa i nisu se detaljnije upustili u ispitivanje njihovih infracrvenih spektara. U radu<sup>2</sup> su dati neki spektroskopski i magnetohemijski podaci za jedinjenje nikla sa 5—HN ali i u ovom radu infracrveni spektri nisu detaljnije izučavani i predložena asignacija nekih traka se ne može prihvatiti. Interes za ispitivanjem vibracionih spektara kristalohidrata i njihovih piridinskih adukata nas je naveo da se detaljnije upustimo u analizu spektra vode kod ovih jedinjenja i da paralelno izučimo i spektre odgovarajućih piridinskih adukata o kojima, koliko je to nama poznato, nema bilo kakvih literaturnih podataka i da primenom drugih metoda analize kažemo nešto više o njihovoj strukturi.

## EKSPERIMENTALNI DEO

Hidratni kompleksi kobalta i nikla sa 5—HN su dobiveni na način opisan u radu<sup>1</sup>. Odgovarajuće piridinske adukate ovih kompleksa smo dobili rastvaranjem kompleksa u piridinu i laganim uparavanjem dobijenih rastvora. Ovako dobijeni piridinski adukti se odvajaju od matičnog rastvora, ispiraju etanolom i suše na 110°C. Deuterirani analozi hidratnih kompleksa su dobiveni na hidrotermalni način, stajanjem hidratnih kompleksa u D<sub>2</sub>O u zatopljenim ampulama na 90°C u toku 30 dana. Potpuno deuterirane analoge nismo uspeli da dobijemo ili, barem, da snimimo njihove infracrvene spektre. Infracrveni spektri na sobnoj (RT) i temperaturi tečnog azota (LNT) su snimani na infracrvenom spektrofotometru Perkin—Elmer 580. Elementarna analiza je rađena na Hemijском institutu PMF-a u Skoplju. Magnetohemij-

ska merenja su vršena na Institutu za fiziku PMF-a u Beogradu.

## REZULTATI I DISKUSIJA

Ispitivanje kompleksa primenom metoda Job—a<sup>3</sup> je pokazalo da se radi o takvom tipu kompleksa kod kojih je odnos metala prema ligandu jednak 1:2. Merenje apsorbanije pomešanih rastvora liganda i odgovarajućeg acetata metala rastvorenih u etanolu je vršeno na 517 nm. U skladu sa ovakvim zaključkom su i rezultati elementarne analize koji su prikazani u Tabeli 1. Odstupanja teoretskih rezultata koji se odnose na komplekse sa stehiometrijom  $ML_2 \cdot 2H_2O$  i  $ML_2 \cdot 2py$  i vrednosti dobijenih eksperimentalnim putem su u granicama eksperimentalne greške.

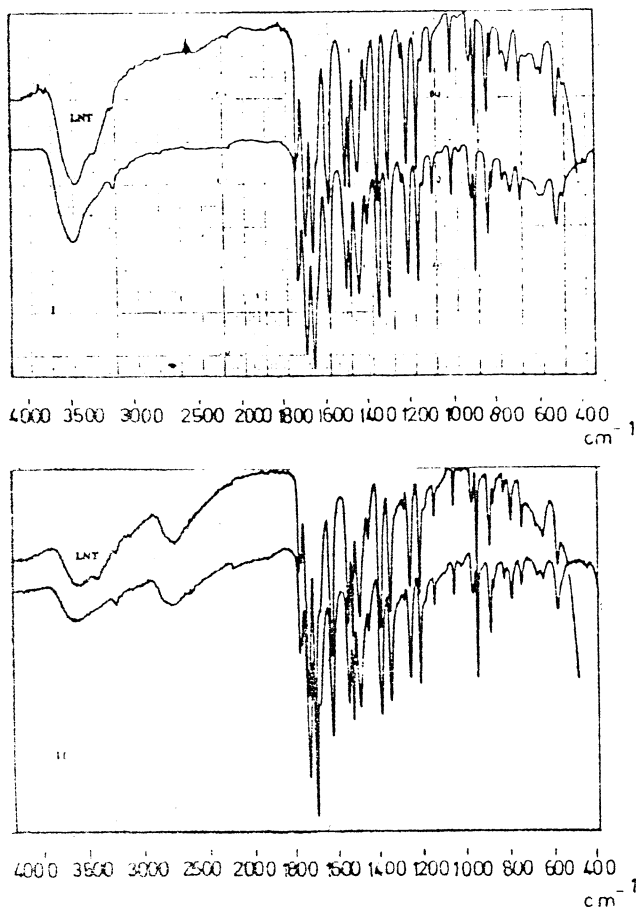
TABELA 1 — REZULTATI ELEMENTARNE ANALIZE KOMPLEKSA 5—HIDROKSINAFTAHINONA

	Dihidrati			
	Izračunato		Eksperimentalno	
	Co	Ni	Co	Ni
% M	13,32	13,31	12,61	12,82
% C	54,46	54,47	53,38	53,62
% H	3,16	3,17	3,01	3,12
	Piridinski adukti			
% M	10,49	10,48	10,87	10,76
% C	63,98	63,99	63,62	63,63
% H	3,54	3,55	4,51	4,47
% N	4,96	4,97	4,81	4,60

Da se zbilja radi o hidratima pokazuje ne samo postojanje trake na oko 3400 cm<sup>-1</sup> (u ovoj oblasti se javljaju trake apsorpcije kristalne vode) već i pojava vibracionih traka u infracrvenim spektrima hidrata kobalta i nikla sa 5—HN. Naime, u spektrima snimljenim na LNT (sl. 1 i 2), sniženje temperature izaziva jasno izdvajanje traka na 680, 602, 550 (ova traka je u radu<sup>2</sup> pripisana Ni—O valentnoj vibraciji) i 525 cm<sup>-1</sup> u spektru kompleksa nikal i na 669, 590, 538 i 518 cm<sup>-1</sup> kod odgovarajućeg kobaltovog kompleksa (gore navede-

Adresa autora: Milorad Čakić, Tehnološki fakultet, 16000 Leskovac, Durmitorska 19  
Rad primljen: 01.04.1989. god.

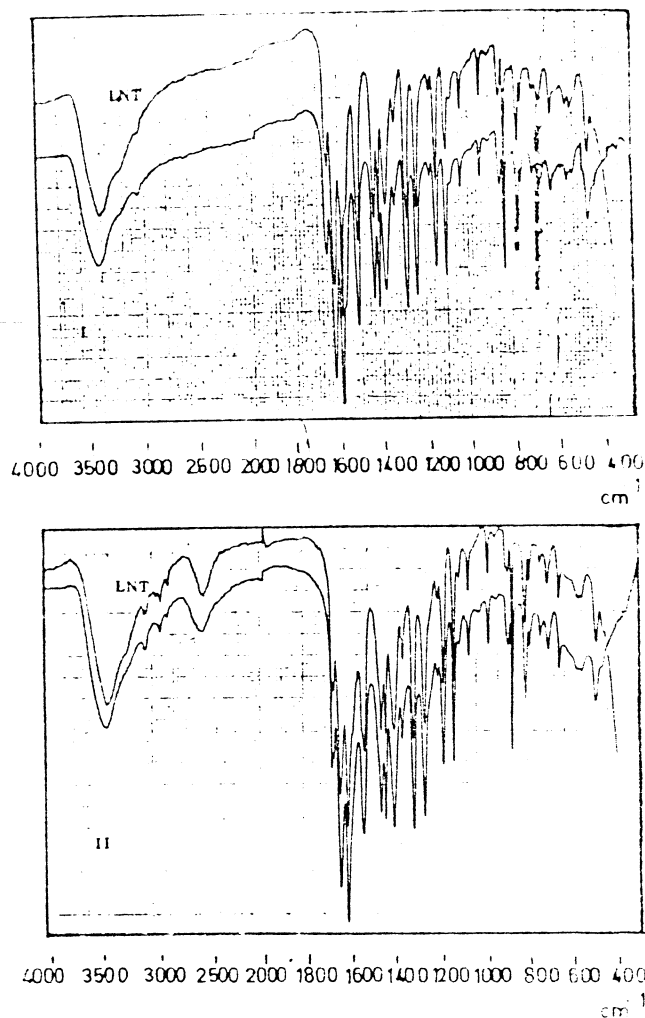
ne frekvencije su iz LNT spektra). Temperaturni koeficijent,  $\Delta\nu/\Delta T$ , ovih traka je negativan kako je to inače slučaj kod traka libracionog porekla. Takođe, u skladu sa spektrima mnogih drugih hidrata<sup>4</sup>, frekvencije su niže kod jedinjenja kobalta u odnosu na jedinjenje nikla. Pojava traka libracija molekula vode, osobito na relativno visokim frekvencijama, pokazuje da su molekuli ovde koordinirani za atom metala.



Sl. 1. Infracrveni spektri kompleksa kobalta sa 5-HN: dihidrat I i parcijalno deuteriran analog II

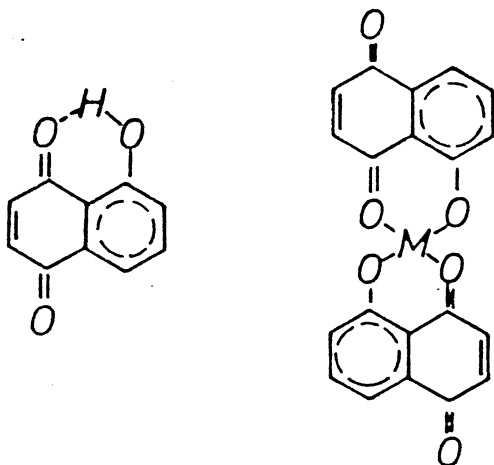
Kod oba jedinjenja u području valentnih vibracija molekula vode, osetljiva na sniženje temperature je traka na oko  $3400\text{ cm}^{-1}$ , ali je njen temperaturni koeficijent  $\Delta\nu/\Delta T$  pozitivan što je, inače, najčešći slučaj. U području OD valentnih vibracija u spektrima parcijalno deuteriranih analoga se javlja jedna traka na oko  $2510\text{ cm}^{-1}$ , koja je u odnosu na odgovarajuću traku OH pomerena niže za faktor 1,35, dakle, prema očekivanju.

Promene sniženjem temperature i deuterisanjem se opažaju i kod trake na oko  $1660\text{ cm}^{-1}$ , gde se nalazi HOH deformacija, a čiji viši harmonik, izgleda, daje prevoj na niskofrekventnoj strani trake na  $3400\text{ cm}^{-1}$  (u spektru snimljenom na LNT ovaj prevoj je dobro uočljiv na oko  $3290\text{ cm}^{-1}$ ). Deformacione vibracije HOD i DOD je teško naći s obzirom na postojanje intenzivnih traka u oblasti spektra u kojoj se ove očekuju. Zbog toga se ne mogu primeniti kriterijumi predloženi od autora<sup>5</sup> prema kojima je moguće na osnovu izgleda spektra vode

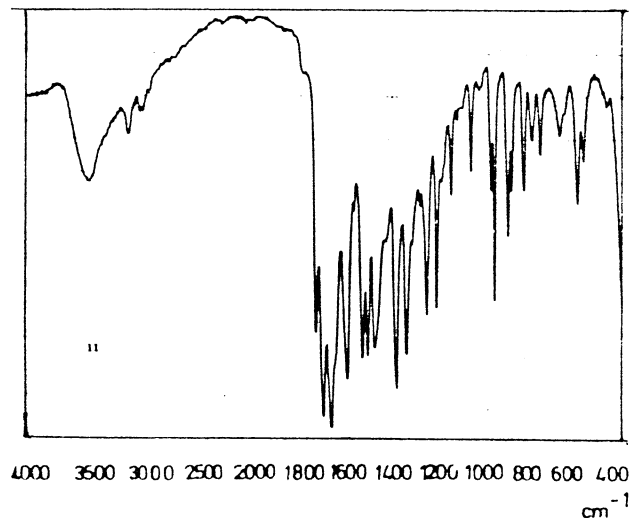
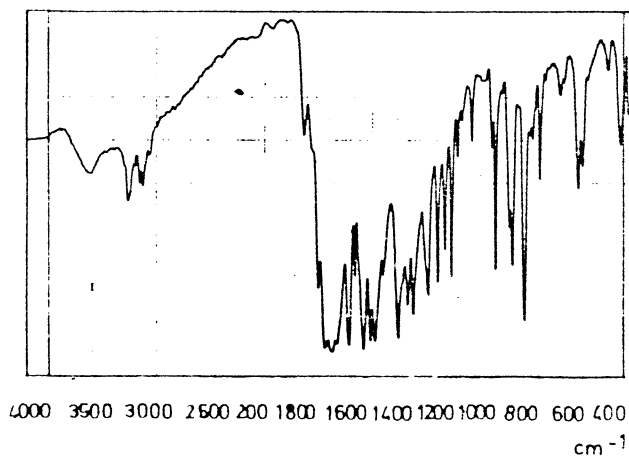


Sl. 2. Infracrveni spektri kompleksa nikla sa 5-HN: dihidrat I i parcijalno deuteriran analog II

u ovoj oblasti odrediti broj tipova molekula vode kao i ekvivalentnost odnosno neekvivalentnost obrazovanih vodoničnih veza. Sudeći po izgledu spektra vode u oblasti valentnih OH i OD vibracija verovatno postoji jedan tip molekula vode čiji protoni obrazuju vodoničnu vezu sa entalpijom (procenjenom na osnovu frekvencija odgovarajućih traka) od oko  $19,5\text{ kJ/mol}$ . U oblasti valentnih C=O vibracija kod hidrata i piridinskih adukata kompleksa kobalta i nikla sa 5-HN se nalaze po dve intenzivne trake. Frekvencije ovih su  $1660$  i  $1620\text{ cm}^{-1}$ , kod jedinjenja nikla (dihidrat) a kod dihidratnog jedinjenja kobalta  $1666$  i  $1622\text{ cm}^{-1}$ . Ove dve trake se mogu slično kompleksima 1-hidroksiantrahinona i 1,8-dihidroksiantrahinona pripisati sinfaznoj (višefrekventna i manje intenzivna) i antifaznoj (nižefrekventna i više intenzivna traka) valentnoj C=O vibraciji<sup>6</sup>. Autori rada<sup>1</sup> nižefrekventnu traku ne navode, već, valentnoj C=O vibraciji pripisuju traku oko  $1590\text{ cm}^{-1}$  dok je u radu<sup>2</sup> ovoj vibraciji pripisana traka na  $1602\text{ cm}^{-1}$  u spektru jedinjenja nikla, koja bi pre odgovarala valentnoj vibraciji prstena. U svakom slučaju frekvencije ovih vibracija su niže u odnosu na odgovarajuće frekvencije hidroksilnog



Sl. 3. Molekulske forme 5-HN i njegovih kompleksa



Sl. 4. Infracrveni spektra piridinskih adukta kompleksa kobalta I i nikla II sa 5-HN

jedinjenja i njihove kalijumove soli, koje prema podacima iz rada<sup>9</sup> iznose 1662 i 1630  $\text{cm}^{-1}$  kod 5-HN a kod kalijumove soli 1660 i 1630  $\text{cm}^{-1}$ . Ako bi se upoređivala srednje vrednosti dveju frekvencija kod kompleksa sa

onom kod kalijumove soli, razlika od 5  $\text{cm}^{-1}$  u slučaju jedinjenja nikla i 1  $\text{cm}^{-1}$  kod jedinjenja kobalta ukazuje na slabo izražen helatni karakter ovih jedinjenja. Do sličnog zaključka dovodi i upoređivanje srednjih vrednosti frekvencije dveju vibracija hidroksilnog jedinjenja i njegovih jedinjenja sa niklom i kobaltom koja iznosi 10 i 6  $\text{cm}^{-1}$  respektivno, ako bi se naravno kod upoređivanja imala u vidu činjenica da je odgovarajuća razlika ovih kod acetil acetona i njegovih kompleksa sa kobaltom i niklom daleko veća i kreće se oko 35  $\text{cm}^{-1}$  prema autorima<sup>7-9</sup>. To bi značilo da se delokalizacija, u onoj meri u kojoj do nje dolazi, završava uglavnom u naftahinonskom prstenu, povišavajući red nekih CC veza i dovodeći do strukture koja se približava naftacenskoj. U prilog ovome govori pojava traka na oko 1500 i 1400  $\text{cm}^{-1}$  u spektrima kompleksa a koje autori<sup>1,2</sup> ne navode u svojim ispitivanjima, (kod naftacena, naime, postoje trake na oko 1500 i 1400  $\text{cm}^{-1}$  koje su rezultat valentnih vibracija prstena<sup>10</sup>) kao i činjenica da nismo uspeli da lociramo trake koje bi bile rezultat MO valentnih vibracija, niti primetimo povećanje reda C-O veza. Magnetna merenja dihidratnih kompleksa su pokazala da je jedinjenje nikla paramagnetično sa efektivnim magnetnim momentom od 2,95 BM odnosno 4,4 MB za jedinjenje kobalta. Ove vrednosti su karakteristične za visoko-spinske oktaedarske komplekse<sup>11,12</sup>. U skladu sa tim je i pojava trake na oko 510 nm u vidljivom spektru oba jedinjenja kojih nema kod hidroksilnog jedinjenja, dakle, u području karakterističnom za d-d prelaze oktaedarskih kompleksa kobalta i nikla<sup>13</sup>. U skladu sa dosad iznesenim rezultatima bi bila forma kompleksa prikazana na sl. 3, a tim što bi koordinaciona sfera metala bila dopunjena molekulima vode (ili piridina).

U slučaju ovakve konfiguracije kompleksa očekivalo bi se da su i molekuli piridina slično molekulima vode koordinirani na atom metala. Spektri piridinskih adukata kompleksa kobalta i nikla sa 5-HN su prikazani na sl. 4.

Trake su u ovim spektrima oštre i dobro razdvojene. Prostim upoređivanjem spektara hidrata i onih piridinskih adukata lako se mogu detektovati trake vibracija svih tipova molekula piridina, uz korišćenje rezultata iz rada<sup>14</sup> i na njima se nećemo zadržavati. Pažnju ćemo posvetiti samo trakama koje su u infracrvenim spektrima piridinskih adukata kobalta i nikla nalaze na oko 430 i 625  $\text{cm}^{-1}$  a odsustvuju u spektrima hidrata. Ove dve trake potiču od deformacionih vibracija u i van ravni piridina<sup>14</sup> a njihove frekvencije kod nekoordiniranog piridina iznose 405 i 604  $\text{cm}^{-1}$ . Povišena frekvencija ovih traka u spektrima adukta u odnosu na vrednosti kod piridina se smatra kriterijumom da su molekuli piridina koordinirani na atom metala<sup>15</sup>, dakle slično piridinskim aduktima kompleksa 1-hidroksi- i 1,8-dihidroksiantrahinona.<sup>6</sup>

#### ZAKLJUČAK

Kobalt i nikal mogu da grade sa 5-HN dihidratne komplekse i piridinske adukte sa stehiometrijom  $\text{ML}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{ML}_2 \cdot 2\text{py}$ . Molekuli vode, odnosno piridina su

kordinirani na atom metala pa se tako formiraju oktaedarski kompleksi. Ovi kompleksi se, iako za to postoje uslovi, malo približuju prema prirodni obrazovanih helatnih prstena, odgovarajućim kompleksima  $\beta$ -diketona.

#### LITERATURA

- [1] R. Botei, C. McEachern, J. Inorg. Chem., 32, 1259 (1970).  
 [2] M. Bakola-Chritianopoulou, Polyhedron, 3, 729 (1984).  
 [3] P. Job, Ann. Chim., 9, 113 (1928)  
 [4] B. Šoptrajanov, Doktorska disertacija, PMF, Skopje, 1973.  
 [5] V. Seidl, O. Knop, M. Falk, Can. J. Chim., 47, 1361 (1969).  
 [6] M. Čakić, Doktorska disertacija, Hemijski fakultet, Skopje (1984).  
 [7] H. Junge, H. Musso, Spectrochim. Acta, 24A, 1219 (1968).  
 [8] K. Bellamy, R. Branch, J. Chem. Soc. 4491 (1954).  
 [9] R. Mecke, E. Funk, Z. Elektrochem., 60, 1124, (1960).  
 [10] D. Scully, D. Whiffen, J. Mol. Spect., 1, 257 (1957).  
 [11] D. Sutton, Electronic Spectra of Transition Metal Complexes, London, 1968.  
 [12] F. Mabbs, D. Machin, Magnetism and Transition Metal Complexes, New York, 1973.  
 [13] F. Cotton, G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, New York, 1962.  
 [14] V. Berezin, Opt. Spektrosk., 13, 310 (1963).  
 [15] R. Clark, C. Williams, Inorg. Chem., 4, 350 (1963)

#### SUMMARY

#### HYDRATES AND PYRIDINE ADDUCTS OF COBALT AND NICKEL COMPLEXES WITH 5-HYDROXY-NAPHTHAQUINONE

(Scientific paper)

Milorad Čakić(1) and Bojan Šoptrajanov(2); 1) University of Niš, Faculty of Technology at Leskovac, 2) The „Cyril and Methody” University of Skopje, Faculty of Sciences, Institute for Chemistry in Skopje

Pyridine adducts of cobalt and nickel complexes with 5-hydroxy-naphthaquinone (5-HN) and the corresponding dihydrates are studied by Job's method and elementary analysis which revealed their stoichiometry as  $ML_2 \cdot 2py$  and  $ML_2 \cdot 2aq$ , where M is for Co or Ni, L for 5-HN, py for pyridine and aq for water. Both the pyridine adducts and the hydrates have octahedral configurations as defined by magnetochemical measurements. Infrared spectroscopic analysis indicates pyridine and water molecules as coordinated to the metals. The chelate nature of the complexes is not pronounced.

Važniji pojmovi (Key Words): Pyridine • Complex with Co and Ni • Hydrate and pyridine aducts • Synthesis of pyridine aducts • Infrared spectra.