

Гущин Константин (9 класс)

«Новое комплексное соединение меди с трис(гидроксиметил)аминометаном»

Работа прошла апробацию на Всероссийском форуме научной молодежи «Шаг в будущее» (г. Москва) в секции «Химия и химические технологии»



Научный руководитель: аспирант кафедры неорганической химии Самарского национального исследовательского университета имени академика С.П. Королева, преподаватель химии Лицея № 1 «Спутник» Маринчев Сергей Сергеевич



Научный консультант: кандидат химических наук, доцент Самарского национального исследовательского университета имени академика С.П. Королева Карасев Максим Олегович

Ввеление

Актуальность работы. Мель широко используемый комплексообразователь, способный к связыванию практически со всеми атомами, несущими неподеленные электронные пары. Координационные соединения меди часто находят применение в качестве гомогенных и гетерогенных катализаторов важных химически реакций. Аминокомплексы меди используются для фотоколориметрического определения содержание меди в водных растворах. Поскольку длина волны, на которой происходит поглошение в случае того или иного комплексного соединения меди, зависит от состава и химической природы лигандов, синтез новых аминокомплексов является актуальной задачей, поскольку позволяет расширить спектр электромагнитного излучения, которое может быть использовано для осуществления фотоколориметрического анализа.

Объект исследования: координационные соединения.

Предмет исследования: комплекс меди с трис(гидроксиметил)аминометаном.

Гипотеза: в системе может образоваться комплекс Cu^{2+} – трис(гидроксиметил)аминометан с мольным соотношением больше, чем 1:2.

Целью работы является синтез монокристаллов комплексного соединения меди с трис(гидроксиметил)аминометаном, изучение состава и некоторых его свойств.

Задачами данной работы являлись:

- 1. Анализ научной литературы по данной проблеме;
- 2. Подбор соотношений исходных реагентов для синтеза комплекса меди с трис(гидроксиметил)аминометаном;
- 3. Проведение ИК спектроскопического анализа полученных кристаллов;
- 4. Проведение химического анализа.

Научная новизна: в данной работе впервые был получен комплекс меди с трис(гидроксиметил)аминометаном.

Практическая ценность. Показана возможность образования комплекса меди с аминоспиртом в мольном соотношении 1:4, что может быть использовано в дальнейшем в дизайне кристаллических структур.

1. Обзор литературы

Медь элемент 11 группы. Валентные электроны которого можно описать формулой $4s^13d^{10}$, в соответствии с которой медь может существовать в виде нескольких ионов. Наиболее стабильными и существующими в водных растворах является Cu^{2+} ($3d^9$) и Cu^+ ($3d^{10}$). Оба иона проявляют повышенную склонность к комплексообразованию, связываясь с лигандами в состав которых входят такие донорные атомы как кислород, азот и сера. Соли и комплексные соединения Cu^+ не окрашены, в то время как соединения Cu^{2+} обладают окраской, зависящей от химической природы лигандов. Так, комплексы с О-донорными лигандами окрашены в синие и светло-синие тона, комплексы с N-донорными лигандами как правило имеют темно-синюю и фиолетовую окраску. Хлоридные комплексы

окрашены в зеленый цвет. В необычных условиях и комплексах можно получить соединения со степенью окисления +3, +4 и даже +5. Последняя встречается в солях купраборанового аниона $Cu(B_{11}H_{11})2^{3-}$, полученных в 1994 году.

Комплексные соединения Cu^+ с точки зрения стереохимии не отличаются от комплексных соединений элементов соседствующих с медью в периодической таблице, таких как Zn, Ga и da и da и da и образуют тетраэдрические комплексы, что обусловлено наличием полностью заполненных da орбиталей, которые не проявляют стереоактивности. Наличие у меди степени окисления da приближает её к щелочным металлам (сходство почти исключительно в составе, но не в химических свойствах соединений).

Ионы Cu^{2+} образуют октаэдрические комплексы, однако, в отличие от ближайший элементов периодической таблицы, таких как Cr^{3+} , Fe^{3+} , октадрические комплексы Cu^{2+} не представляют собой идеальный октаэдр. Комплексы Cu (II) L_6 испытывают тетрагональное искажение вследствие проявления эффекта Яна-Телера, существование которого обусловлено частичной заселенностью 3d орбитали. Таким образом подавляющее большинство гесакоординированных комплексов меди образуют координационные полиэдры в виде тетрагональной бипирамиды [1].

Комплексные соединения меди образуются достаточно легко. Наиболее часто для Cu(II) встречаются КЧ 4, 5 и 6 [1]. Однако геометрия редко бывает правильной, поэтому не всегда можно различить плоско-квадратную и тетрагонально искаженную октаэдрическую координацию. Причина этого в эффекте Яна-Теллера [2], вызванном неодинаковой заселенностью пар орбиталей e_g (d_z^2 и $d_x^2 - v^2$), когда d^9 -ион находится в октаэдрическом кристаллическом поле. Иногда, как в случае кристалла, KAuCuF₆, это приводит к сжатию октаэдра, т.е. к координации «2 + 4» (2 короткие и 4 длинные связи) [3]. Однако чаще происходит удлинение октаэдра, т.е. координация «4 + 2» (4 короткие и 2 длинные связи), что можно ожидать, если d_z^2 -орбиталь заполнена, а $d_x^2-y^2$ - орбиталь заполнена наполовину. В предельном случае это эквивалентно полной потере аксиальных лигандов и образованию плоско-квадратного комплекса. Эффект конфигурационного смешивания высоколежащих s-орбиталей с набором базисных d-орбиталей в поле лигандов также скорее приводит к удлинению, чем к сжатию. В результате такого удлинения пятая и шестая ступенчатые константы устойчивости для комплексов Cu(II) всегда намного меньше, чем первые четыре.

Степень окисления +2 более характерна, так как ион Cu^{2^+} меньше, чем Cu^+ , и, имея вдвое больший заряд, намного сильнее взаимодействует с водой в растворе (теплоты гидратации составляют ~ 2100 и ~ 580 кДж*моль⁻¹ соответственно). Разница существенная, она компенсирует вторую энергию ионизации для меди. Это делает ион Cu(II) более устойчивым в водном растворе (и ионных твердых веществах), чем Cu(I), несмотря на устойчивую конфигурацию d^{10} последнего [4]. Ионы Cu^{2^+} склонны к образованию

аквакомплексов, в которых чаще всего медь координирует 4 молекулы воды. Например, в самом известном соединении меди — медном купоросе, только четыре молекулы воды из пяти связаны с ионом меди, в то время как пятая молекула воды играет роль внешнесферного лиганда и связана с сульфатанионами водородной связью.

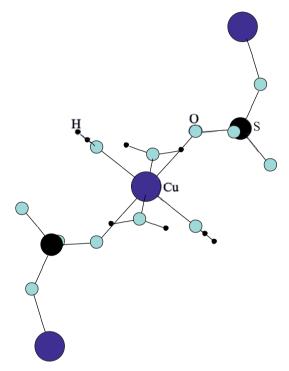


Рис. 1. Фрагмент структуры медного купороса

Из немногих соединений структура которых содержит ионы гексааквамеди (II) можно указать перхлорат, нитрат и соль Туттона. Последняя представляет собой двойные сульфаты меди и щелочного металла.

Для меди (II) характерны катионные и анионные комплексы, при растворении солей меди (II) в воде или при взаимодействии оксида гидроксида меди (II) с кислотами образуются голубые аквакомплексы $[Cu(H_2O)_6]^{2^+}$. Аммиачные комплексы образуются при действии аммиака на растворы солей меди (II):

 $CuSO_4 + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4]SO_4.$

Анионные комплексы получаются при растворении гидроксида меди (II) в концентрированных растворах щелочей, при этом образуются синие гидроксокупраты:

 $Cu(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Cu(OH)_4].$

В избытке основных галогенидов образуются галогенокупраты (II):

 $CuCl_2 + 2NaCl = Na_2[CuCl_4].$

Анионные комплексы меди (II) известны также с карбонат- и сульфатионами.

Для меди (I) аквакомплексы неустойчивы, устойчивы амминокомплексы типа $[Cu(NH_3)_2]^+$, гидроксокомплексы $[Cu(OH)_2]^-$ и хлоридные комплексы $[CuCl_2]^-$.

Комплексообразование имеет большое значение при переводе металла в раствор:

$$2Cu + 8NH_3 + 2H_2O + O_2 = 2[Cu(NH_3)_4](OH)_2.$$

Продукт растворения гидроксида меди в аммиаке называется «реактив Швейцера» и используется при производстве медно-аммиачных волокон.

Медь(II) образует также комплексы с О-донорными лигандами. Помимо гексаакваиона хорошо известны плоско-квадратные β -дикетонаты. Известны моноядерные карбоксилаты, такие как $Ca[Cu(O_2CMe)_4]$ и $[Cu(bet)_4](NO_3)_2$ (bet = $N^+Me3CH2COO^-$) [5]. В этих соединениях каждый карбоксилатный лиганд имеет один атом кислорода вблизи атома меди (0.192-0.197 нм) и один — на большем удалении (0.277-0.307 нм), что приводит к искаженной додекаэдрической структуре.

Комплекс $[Cu(\beta-pic)_2(Cyn)_2(H_2O)_2]$ [6] циннамата меди кристаллизуется в моноклинной сингонии пространственной группе $P2_1/c$, KY(Cu)=6, $K\Pi(Cu)$ — тетрагональная бипирамида, которая вытянута вдоль главной. На рис. 2 представлено строение комплекса (II) циннамата меди(II).

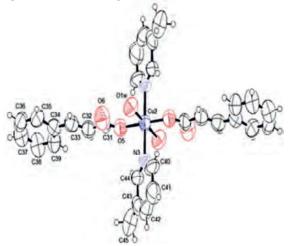


Рис. 2. Строение комплекса [Си(β-ріс)₂(Суп)₂(H₂O)₂]. [6]

Полосы поглощения, соответствующие связям Cu-O лежат в коротковолновой области ИК-спектра [7]. ИК спектры поглощения для Cu-O соответствуют 672см⁻¹ [8]. Для вышеописанного комплекса [9] ИК

спектроскопические данные характерных частот колебаний Cu-O соответственно равны: v(Cu-O)=603-587 см⁻¹.

2. Экспериментальная часть

2.1. Реагенты и оборудование

- Пентагидрат сульфата меди (II) (CuSO₄·5H₂O) квалификация «чда»;
- Трис(гидроксиметил)аминометан ($NH_2C(CH_2OH)_3$) квалификация «чда»;
- Дистиллированная вода;
- Шпатель металлический;
- Стаканы химические 50 см3 по ГОСТ 25336–82;
- Аналитические весы AND GR-120 120г/0.1 мг:
- Магнитная мешалка IKA RT 5 с подогревом;
- Муфельная электропечь SNOL 8,2/1100;
- ИК Фурье-спектрометр «ФТ-801» («СИМЕКС»);
- Пресс ручной механический с пресс-формой;
- Бромид калия (KBr) квалификация «чда»;
- Ступка с пестиком.

2.2. Метолика синтеза

Для синтеза комплекса меди с трис(гидроксиметил)аминометаном в качестве исходных реагентов использовали пентагидрат сульфата меди и трис(гидроксиметил)аминометан. Навеску растворяли в 5 мл H_2O при нагревании на магнитной мешалке. Затем добавляли трис(гидроксиметил)аминометан и оставляли раствор для медленной кристаллизации при комнатной температуре. Через 5-6 дней образовались темно-синие кристаллы в виде столбиков.

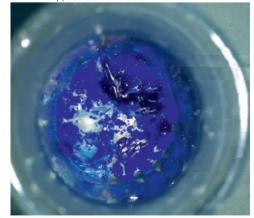


Рис. 3. Кристаллы полученного соединения Cu((HOCH₂)₃CHNH₂)₄SO₄·3H₂O

Исходные	CuSO ₄ ·5H ₂ O	трис(гидроксиметил)аминометан
вещества		
Мольные	1	5
соотношения		

2.3. ИК спектроскопическое исследование

Полученные кристаллы были изучены методом ИК спектроскопии. ИК спектры исследуемых веществ в виде таблеток с КВг были сняты на ИК спектрометре Φ T-801, в области волновых чисел 4000–500 см⁻¹. ИК спектр исследуемого соединения содержит полосы поглощения колебаний аминогруппы, гидроксогруппы и сульфат-анионов (рис. 4).

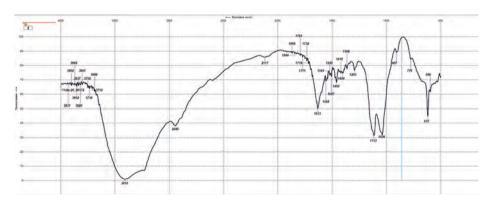


Рис. 4. ИК спектр комплекса Cu((HOCH₂)₃CHNH₂)₄SO₄·3H₂O

2.4. Химический анализ

Для установления формулы полученного комплекса был проведен химический анализ кристаллов. Для этого навеску исследуемого соединения прокаливали в муфельной печи при температуре 900 °C. В результате была рассчитана молярная масса полученного соединения и на ее основе вывели формулу комплекса.

До прокаливания: $m_1(вещества) = 0.1473$ г После прокаливания: $m_2(вещества) = 0.0168$ г

$$m_1 m_2$$
 $Z \rightarrow CuO$

 $M_1 = 702 \ \Gamma/\text{моль}$ $M_2 = 80 \ \Gamma/\text{моль}$

Предположительная формула полученного соединения:

 $Cu((HOCH_2)_3CHNH_2)_4SO_4\cdot 3H_2O$

3. Обсуждение результатов

В результате синтеза были получены темно-синие кристаллы в виде столбиков. Состав которых согласно химическому анализу соответствует формуле Cu((HOCH₂)₃CHNH₂)₄SO₄·3H₂O. Полученное вещество было охарактеризовано ИК спектроскопическим анализом. Согласно полученным данным, ИК спектр содержит полосы поглощения отвечающие валентным симметричным и антисимметричным, а также деформационным колебаниям молекул воды и аминогрупп. В спектре наблюдаются характеристические полосы поглощения сульфат ионов, а также линий, отвечающим валентным колебаниям связей С-С. С-N и С-О.

литературных Анализ данных показал. что трис(гидроксиметил)аминометан координируется медью мольных соотношения 2:1, проявляя при этом бидентатноциклический координации. Кристаллы синтезируемого нами соединения содержат ионы меди и молекулы трис(гидроксиметил)аминометана в мольном соотношении 1:4, что может указывать на факт того, что две молекулы аминоспирта не координированы атомом меди и выполняют роль внешнесферных лигандов, удерживаясь в структуре кристалла водородными связями, в образовании которых принимают участие атомы водорода гидроксо и аминогрупп. Поскольку медь более склонна к образованию комплексов с лигандами в которых входят атомы азота, обладающие неподеленными состав электронными парами, можно предположить, что 3 молекулы воды не координированы атомом меди, а удерживаются водородными связями, образуя трехмерный кристалл.

Согласно результатам химического анализа, можно предположить следующую схему термического разложения полученного комплекса. На первой стадии при относительно небольшой температуре происходит отщепление молекул воды, затем разложение органической части, которая представлена молекулами трис(гидроксиметил)аминометана.

Образовавшийся в результате этого безводный сульфат меди разлагается на оксиды меди и серы выше $650\,^{\circ}$ С. Таким образом, конечным продуктом разложения является оксид меди.

Заключение

- 1. Проведен анализ литературных данных.
- 2. Синтезирован комплекс меди (II) с трис(гидроксиметил)аминометаном.
- 3. Полученное соединение изучалось методом ИК спектроскопии и было установлено, что ИК спектр содержит полосы поглощения аминогрупп, гидроксогрупп, сульфат-анионов.
- 4. На основе химического анализа была установлена формула полученного соединения: $Cu((HOCH_2)_3CHNH_2)_4SO_4\cdot 3H_2O$.

Таким образом, выдвинутая ранее гипотеза о том, что в системе Cu^{2+} трис(гидроксиметил)аминометан возможно образование комплексного соединения с мольным соотношением больше, чем 1:2, подтвердилась.

В перспективе развития данной темы планируется проведение рентгеноструктурного анализа данного комплекса.

Список использованных источников

- 1. Неорганическая химия. Учебник / А.В. Шевельков, А.А. Дронов, М.Е. Тамм / Под ред. А.В. Шевелькова. М.: Лаборатория знаний, 2021. 586 с.
- 2. Химия элементов: в 2 тт. / Н. Гринвуд, А. Эрншо; пер. с анг. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. Т.2. 670 с.
- 3. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических координационных соединений: Пер. с англ. М.: Мир. 1991. 536 с.
- Sharma, R.P. Rare monomeric–dimeric copper(II) cinnamate complexes in one single crystal: Syntheses, characterization, structure determination and DFT studies of two copper(II) complexes. Inorganic Chemistry Communications/ R.P. Sharma, A. Saini, P. Venugopalan. // 2012.V. 20. P. 209-213.
- 5. Уэллс А. Структурная неорганическая химия Т.1 / А. Уэллс. М.: Мир. 1987. с. 173-218.
- 6. Kumar, S. Synthesis, spectroscopic characterization, single crystal X-ray structure and packing analyses of [Cu(temed)(p-nitro-cinnamate)₂] and [Cu(temed)(p-methoxy-cinnamate)₂]. <u>Journal of Molecular Structure</u>/S. Kumar, R. P. Sharma, P. Venugopalan. // 2018. V. 1173. P. 261-267.
- 7. Atanasov, M. Inorg. Chem./ M. Atanasov, M.A Hitchman, R. Hoppe// 1993.V. 32. C.401.
- 8. Moita, R.M. An Infrared Spectroscopic Study of Crystalline Copper (II) Propionate and Butyrate. Spectroscopy Letters. / R.M. Moita., M.L. Duarte, R.Fausto // 1994. V. 27. N 10. P. 1421-1430.
- 9. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. Ростов-на-Дону: Феникс, 1997. 560 с.