

## IV. НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

УДК 546.03

DOI: 10.5281/zenodo.1495376

**К. В. Костюченко**

ekaterinakostucenko05@gmail.com

**Р. М. Пшеничний**

ORCID ID 0000-0002-3996-0610

**СИНТЕЗ КАТІОННИХ КОМПЛЕКСІВ 3D-МЕТАЛІВ  
З 1,10-ФЕНАНТРОЛІНОМ ТА АНІОНАМИ ФЛУОРУ****Костюченко К. В., Пшеничний Р. М. Синтез катіонних комплексів 3d-металів з 1,10-фенантроліном та аніонами флуору.** – Природничі науки. – 2018. – **15**: 43–47.

Сумський державний педагогічний університет імені А. С. Макаренка

Розроблено методику синтезу катіонних комплексів 3d-металів з 1,10-фенантроліном та аніонами флуору складу  $[Me(phen)_3]F_n$  (де Me - Ni, Fe, Cu). Наведено результати визначення складу та констант стійкості отриманих комплексів методом молярних відношень.

**Ключові слова:** 3d-метал, 1,10-фенантролін, комплексна сполука, ліганд, оптична густина, константа стійкості.

**Kostiuchenko K. V., Pshenychnyi R. M. Synthesis of cationic complexes of 3d-metals with 1,10-phenanthroline and fluoride anions.** – *Prirodniči nauki*. – 2018. – **15**: 43–47.

Sumy State Pedagogical University named after A. S. Makarenko

The method of synthesis of cationic complexes of 3d-metals with 1,10-phenanthroline and fluoride anions of composition  $[Me(phen)_3]F_n$  (where Me - Ni, Fe, Cu) has been developed. The results of determining the composition and stability constants of the obtained complexes by the molar ratio are given.

**Key words:** 3d-metal, 1,10-phenanthroline, complex compound, ligand, optical density, stability constant.

**Вступ.** Розробка підходів до цілеспрямованого синтезу сполук заданої будови та властивостей для отримання сучасних функціональних матеріалів і речовин на основі перехідних металів та органічних лігандів залишається далеко не вирішеною проблемою сучасної хімії та суміжних наук [1-3].

Важливим завданням сучасної координаційної хімії є пошук нових лігандів, які здатні утворювати кінетично та термічно стабільні металокомплекси. Бідентатно-хелатуючі ліганди є одними з найбільш інтенсивно досліджуваних об'єктів сучасної координаційної хімії, що обумовлено їх здатністю координуватися як до d-, так і до f- металів. Варіювання функціональних фрагментів органічних лігандів дозволяє синтезувати координаційні сполуки з певними структурними особливостями, що можуть проявляти цікаві практичні властивості [4-6].

При синтезі комплексної сполуки 3d-метали, які беруть участь у комплексоутворенні з органічними лігандами, відіграють велике значення. У залежності від обраного металу може бути отриманий катіонний комплекс з органічним лігандом та неорганічним аніоном, що координується в зовнішній сфері.

**Мета статті.** Синтез катіонних комплексів 3d-металів з 1,10-фенантроліном та аніонами Флуору.

**Матеріали та методи дослідження.** Для синтезу використовували наступні реактиви: NiCO<sub>3</sub> (ч.д.а), FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (ч.), (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Cu (ч.д.а), КОН (ч.д.а), HF (ч.) та C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (ч.). Синтез здійснювали з розчинів. Встановлення складу та концентрації утворених продуктів проводили за допомогою хімічного аналізу (титриметрія, гравіметрія). Визначення складу та констант утворення синтезованих комплексів здійснювали методом колориметрії з використанням фотоколориметру КФК-2 МП.

**Результати та їх обговорення.** Синтез катіонних комплексів 3d-металів складу [Me(phen)<sub>3</sub>]F<sub>n</sub> (де Me – Ni, Fe, Cu) проводили в декілька етапів. На першому етапі отримували флуориди цих металів:

1. 2HF + NiCO<sub>3</sub> = NiF<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub>
2. FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O + 3KOH = Fe(OH)<sub>3</sub> + 6H<sub>2</sub>O  
Fe(OH)<sub>3</sub> + 3HF = FeF<sub>3</sub> + 3H<sub>2</sub>O
3. (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Cu + 2KOH = Cu(OH)<sub>2</sub> + 2CH<sub>3</sub>COOK  
Cu(OH)<sub>2</sub> + 2HF = CuF<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O

Визначення точної концентрації йонів Ni<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup> у розчині проводили титриметричним аналізом методом комплексонометрії.

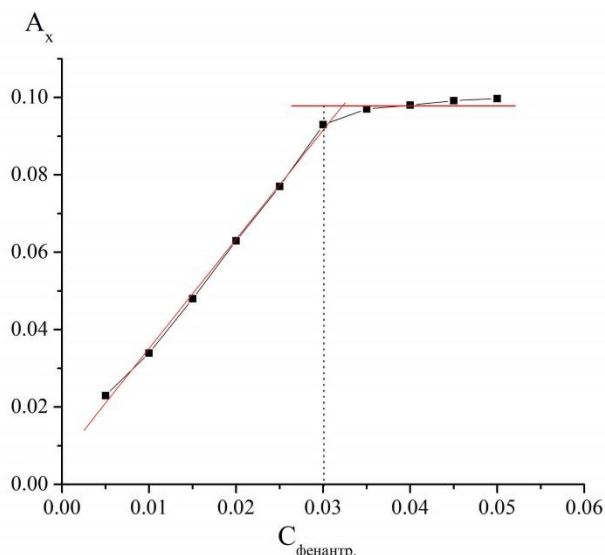
На другому етапі отримували катіонні комплекси взаємодією розчину MF<sub>n</sub> (де M – Ni, Fe, Cu) з водно-етанольним розчином 1,10-фенантроліну:

1. NiF<sub>2</sub> + C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O = [Ni(C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]F<sub>2</sub>
2. FeF<sub>3</sub> + C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O = [Fe(C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]F<sub>3</sub>
3. CuF<sub>2</sub> + C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O = [Cu(C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]F<sub>2</sub>

Наступним етапом роботи було визначення складу та констант стійкості отриманих комплексів методом молярних відношень. Для цього були приготовані серії розчинів з різним співвідношенням концентрації йонів металів до концентрації фенантроліну з подальшим визначенням оптичної густини утворених розчинів.

На рис. 1, 2, 3 представлені залежності оптичної густини розчину утвореної комплексної сполуки від концентрації фенантроліну в розчині.

У розчині, що містить йони Ni<sup>2+</sup> утворюється стійкий комплекс із співвідношенням концентрації йону металу та ліганду 3:1. Оскільки на кривій досягається горизонтальна ділянка (рис. 1), і в розчині утворюється один комплекс, то можна розрахувати наближене значення його константи стійкості.



**Рис. 1.** Залежність оптичної густини від концентрації фенантроліну в розчині, що містить йони  $\text{Ni}^{2+}$

За апроксимованою прямолінійною залежністю беремо загальну концентрацію ліганду в розчині ( $C_L=0,015$ ) та визначаємо концентрацію комплексу ( $[\text{ML}_3]=0,0148$ ). Розраховуємо рівноважну концентрацію ліганду за формулою:

$$[\text{L}] = C_L - [\text{ML}_3] = 0,015 - 0,00148 = 0,0002$$

Значення константи стійкості комплексу розраховували за формулою:

$$\beta_n = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{M}][\text{L}]^n} = \frac{1}{[\text{L}]^n}$$

$$\beta_3 = \frac{1}{[0,0002]^3} = 1,25 \cdot 10^{11}$$

У серії розчинів за участю йону  $\text{Fe}^{3+}$  постійна концентрація металу мала, а концентрація ліганду в декілька разів перевищує концентрацію йона металу, то зміна рівноважної концентрації ліганду у процесі комплексоутворення практично не впливає на результати обробки експериментальних даних. Оскільки можна прийняти, що  $C_L - n[\text{ML}_n] \approx C_L$ , тому при побудові графічної залежності замість рівноважної концентрації використовували загальну.

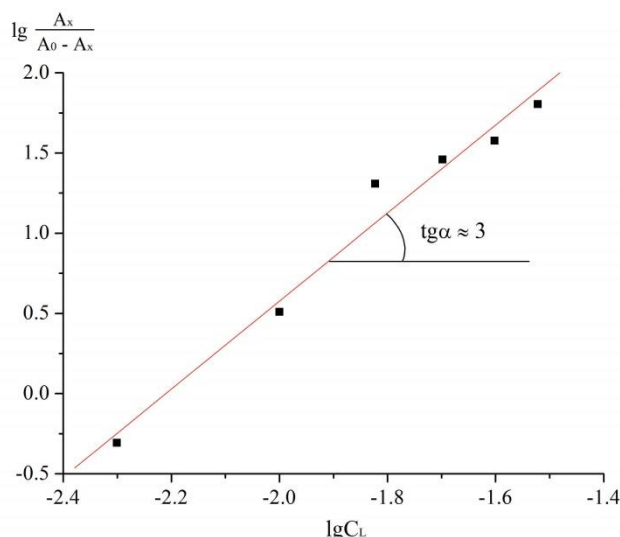
Залежність приймає вигляд прямої (рис. 2), тангенс кута нахилу якої дорівнює  $n$ :

$$\text{tg}\alpha = 2,74 \approx 3.$$

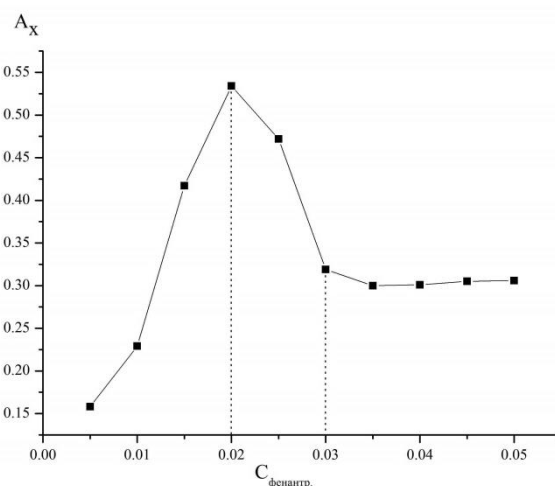
Відривок на осі ординат чисельно дорівнює  $\lg \beta$ :

$$\lg \beta = 6,07;$$

$$\beta_3 = 1,7 \cdot 10^6$$



**Рис. 2.** Залежність оптичної густини від концентрації фенантроліну в розчині, що містить йони  $\text{Fe}^{3+}$



**Рис. 3.** Залежність оптичної густини від концентрації фенантроліну в розчині, що містить йони  $\text{Cu}^{2+}$

У ході дослідження складу комплексу з йонами  $\text{Cu}^{2+}$  у розчині спочатку утворюється комплекс із співвідношенням йону металу до ліганду 1:2 (рис. 3), а потім 1:3. Інтенсивність забарвлення розчину першого комплексу є більшою ніж другого, тому цим методом визначити константи стійкості не можливо.

**Висновки.** Розроблено методику синтезу комплексних сполук 3d-металів з 1,10-фенантроліном та аніонами флуору та експериментально отримано  $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]\text{F}_2$ ,  $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]\text{F}_3$  та  $[\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]\text{F}_2$  у кристалічному вигляді. Для комплексів з центральними йонами  $\text{Ni}^{2+}$  та  $\text{Fe}^{3+}$  встановлені відповідні константи утворення у водно-етанольних розчинах.

**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

1. Орисик С. І. Координаційна хімія ряду 3d, 4d-металів з амбідентатними функціонально заміщеними гідроксидами, імінами та карботіоамідами // автореф. дис. Київ, 2017. 387 с.
2. Pshenichny R.N., Omel'chuk A.A. Interaction of Titanium(IV), Chromium(III), and Nickel(II) Oxides with Eutectic Fluorozirconate Melts // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2013. 58 (6), 631–636.
3. Pogorenko Yu.V., Pshenichnyi R.N., Omel'chuk A.A., Trachevskii V.V. Electric conductivity of heterovalent substitution solid solutions of the  $(1-x)\text{PbF}_2-x\text{YF}_3\text{-SnF}_2$  system // *Russ. J. Electrochem.* 2016. 52 (4), 374–384.
4. Glushkov R.G., Marchenko N.B., Padeiskaya A.N., Shipilova L.D. Synthesis and Antibacterial Activity of 1, 2-Polymethylene-4-Quinolone-3-Carboxylic Acids // *Pharm. Chem. J.* 1990. 24, 460–465.
5. Mezentseva M.V., Kadushkin A.V., Alekseeva L.M., Sokolova A.S., Granik V.G Synthesis and Antitumor Activity of Pyrrolo [3,2-d] Pyrimidines // *Pharm. Chem. J.* 1991. 25, 858–864.
6. Ershov L.V., Granik V.G. Lactams of acetals and acid amides, 45. Synthesis of condensed 2-pyridones from activated amides, lactams, and lactones // *Chem. Heterocycl. Compd.* 1985. 21 (7), 771–774.