

УДК 54.06

*Е.Г. Ильина***Исследование состояния некоторых алканоатов меди (II) в жидких предельных углеводородах***E.G. Ilyina***Investigation of Condition of Some Copper (II) Alkanoates in Liquid Aliphatic Hydrocarbons**

Изучено состояние гексаноата и октаноата меди (II) в гептане, октане и декане методами электронной спектроскопии и эбуллиоскопии. Обнаружено присутствие сольватированных димерных молекул $\text{Cu}_2(\text{RCOO})_4$.

Ключевые слова: карбоксилат, алканоат, медь, алканы, гексаноат, октаноат, электронный спектр, эбуллиоскопия.

Алканоаты металлов применяют в химии и химической технологии, в химическом анализе, в частности, в титриметрии, гравиметрии и фотометрии [1, с. 3–4]. Карбоксилаты металлов используют для выделения и очистки металлов методами сублимации и газотранспортных реакций, а также для получения металлических и оксидных покрытий методом газофазного термолиза [2, с. 886–887; 3, с. 633–637], в том числе в производстве тонких медных пленок CVD-методом [4, с. 1160], в медицинской практике и фармакологии [1, с. 6].

Широкий диапазон разнообразных применений солей карбоновых кислот обусловлен, по-видимому, принципиальными особенностями их строения. Присутствие гидрофобных фрагментов – углеводородных радикалов – приводит к выраженной тенденции к «липофильным» взаимодействиям в органической фазе. Анионы карбоксилатов способны к отчетливо выраженным донорно-акцепторным взаимодействиям в водной и неводной фазах. Дифильность карбоксильных соединений обеспечивает им роль своеобразных посредников – транспортных мостиков – между водными и неводными средами.

Несмотря на широкое применение, алканоаты металлов, особенно с длинными углеводородными радикалами, изучены недостаточно. Так, в литературе отсутствуют данные о состоянии гексаноата и октаноата меди (II) в предельных углеводородах.

В данной работе изучено состояние указанных выше алканоатов в гептане, октане и декане.

Синтез гексаноата и октаноата меди (II) проводился по отработанной ранее методике [5, с. 2301]. Она позволяет выделить продукт, не содержащий в своем составе дополнительных лигандов. Индивидуаль-

The condition of copper (II) hexanoate and octanoate in heptane, octane and decane is studied by methods of electronic spectroscopy and ebullioscopy. The research revealed presence of solvated dimeric molecules $\text{Cu}_2(\text{RCOO})_4$.

Key words: carboxylate, alkanoate, copper, alkanes, hexanoate, octanoate, electronic spectrum, ebullioscopy.

ность гексаноата и октаноата меди (II) подтверждена методами химического, рентгенофазового и термогравиметрического анализа, а также ИК-спектроскопии. Химический анализ осуществлен методом комплексометрического титрования [6, с. 385–386]. Содержание меди по результатам анализа составляет в гексаноате меди (II) $21,58 \pm 0,06\%$, в октаноате меди (II) – $18,12 \pm 0,07\%$, что соответствует теоретическому содержанию ее в соединениях состава $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2$ (21,65%) и $\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2$ (18,16%).

Рентгенограммы снимались на приборе ДРОН-2 с кобальтовым Ca излучением, Ni фильтр. В картотеке JCPDS нет данных по гексаноату и октаноату меди (II), поэтому идентификация не проводилась. Рентгенофазовый анализ использовался для подтверждения отсутствия линий исходного вещества оксида меди (II), что служит доказательством чистоты продукта синтеза в пределах чувствительности метода.

ИК-спектроскопическое исследование синтезированных карбоксилатов проводилось на приборе SPECORD RI 75 в интервале $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Образцы готовились в виде таблеток с бромидом калия, взятым в соотношении 100:5.

Результаты исследования приведены в таблице 1. ИК-спектры гексаноата и октаноата меди (II) известны [7, с. 1624–1629; 8, с. 2912–2915], поэтому данный метод использовался для идентификации синтезированных соединений. Близкие значения максимумов полос поглощения основных колебаний синтезированных и приведенных в литературе карбоксилатов, а также отсутствие в спектрах полос, характерных для аддуктов, подтвердили, что получены безводные комплексы состава $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2$ и $\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2$.

Результаты ИК-спектроскопического исследования алканоатов меди (II)

Соединение	$\nu_{as}(\text{COO})$, cm^{-1}	$\nu_s(\text{COO})$, cm^{-1}	$\nu(\text{OH})$, cm^{-1}	$\nu(\text{C=O})$, cm^{-1}	$\delta(\text{H}_2\text{O})$, cm^{-1}
$\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2$ (литературн.)	1590	1415	-	-	-
$\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2$ (эксперимент.)	1592	1406	-	-	-
$\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2$ (литературн.)	1580	1420	-	-	-
$\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2$ (эксперимент.)	1580	1430	-	-	-

Термогравиметрический анализ синтезированных соединений осуществлялся на Q-дериватографе фирмы «МОМ» (Венгрия). Образец нагревался на воздухе со скоростью 5°/мин до температуры 500 °С, TG = 100 мг, DTA = 1/5, DTG = 1/15. Результаты термогравиметрического анализа представлены в таблице 2. Разложение обоих алканоатов происходило в одну стадию. Это подтверждает, что у полученных соединений нет в составе дополнительных лигандов (молекул воды или кислоты). При разложении карбоксилатов меди (II), содержащих дополнительные лиганды, процесс идет, как

минимум, в две стадии. На первой стадии наблюдается потеря массы, связанная с отщеплением молекул дополнительных лигандов, а вторая стадия представляет собой разложение собственно карбоксилата. Расчет убыли массы по данным термогравиметрического анализа показал, что синтезированные алканоаты разлагаются до смеси оксидов одно- и двухвалентной меди (табл. 2). Полученный результат совпадает с подобными исследованиями, проводившимися ранее для гомологов гексаноата и октаноата меди (II) с меньшим количеством атомов углерода [9, с. 3109–3113].

Таблица 2

Результаты термогравиметрического анализа алканоатов меди (II)

Соединение	Температурный интервал разложения, °С	Изменение массы, %		Продукт разложения
		Теор.	Практ.	
$\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2$	215–260	78,4	76,5	Cu Cu ₂ O CuO
		51,3		
		72,9		
Cu (C ₇ H ₁₅ COO) ₂	240–270	81,8	67,1	Cu Cu ₂ O CuO
		59,1		
		77,2		

Таким образом, все методы исследования подтвердили, что синтезированы соединения состава $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2$ и $\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2$.

Для изучения состояния гексаноата и октаноата меди (II) в гептане, октане и декане использовали метод электронной спектроскопии. В электронных спектрах карбоксилатов меди (II) наблюдались две основные полосы поглощения в областях 360–380 и 500–700 нм. Присутствие полосы около 370 нм характерно для соединений меди, димерное строение которых доказано рентгеноструктурным анализом. Так, полоса ~370 нм не проявлялась у кристаллического формиата тетрагидрата меди (II), который имел полимерное строение [10, с. 310–311]. Данная полоса была в растворе диоксана, в котором это соединение обладало низким значением магнитного момента (1,31 μ_B), что также есть признак димерности строения. Отмечена корреляция между низкими магнитными моментами растворов карбоксилатов меди (II) и присутствием полосы ~370 нм в их спектрах. Когда карбоксилаты меди

(II), имеющие низкий магнитный момент, растворяли в сильно координирующем растворителе, данная полоса не наблюдалась, а магнитный момент становился нормальным. При растворении карбоксилатов меди (II) в слабо координирующем растворителе магнитный момент остался невысоким, а полоса ~370 нм обычно присутствовала. Поэтому наличие полосы ~370 нм стали считать «характеристическим для биядерных комплексов меди» [10, с. 312–313]. В электронных спектрах алканоатов меди (II) от ацетата до пентаноата, растворенных в воде, диоксане и бензоле, также обнаружены полосы поглощения в области между 810 и 325 нм [11, с. 1394–1318]. Первая полоса (полоса I) поглощения отмечена при 675 и 660 нм в органических растворителях, в воде она смещена до 775 нм. Полоса II наблюдалась только в органических растворителях при 370 и 375 нм. По мнению автора, низкое значение магнитного момента (в бензоле 1,4 μ_B , в диоксане 1,31 μ_B), совпадающее с его значением для алканоатов в твердом состоянии, свидетельствует о присутствии

димерной структуры в растворе. Б. Ямада, Х. Накамура и Р. Цусида [12, с. 303–311] связывают полосу при 375 нм со взаимодействием медь–медь. Таким образом, полоса ~370 нм определена «характеристической» для димерной структуры карбоксилатов меди (II) и в твердом состоянии, и в растворе.

Электронные спектры гексаноата и октаноата меди (II) в растворах гептана, октана и декана регистрировали с помощью прибора SPECORD UV VIS в диапазоне 185–700 нм. Результаты анализа представлены в таблице 3. Как видно из таблицы, в спектрах присутствуют две полосы поглощения. Положение полосы II практически совпало с литературными данными для растворов этих веществ в этаноле [12, с. 303–311]. Это подтверждает выводы Э. Ливера [13, с. 278–281] о том, что полоса II не проявляет существенной зависимости от природы растворителя и относится к ПЗЛМ. Положение полосы I в растворах алканов заметно смещалось в коротковолновую область (~510 нм) по сравнению с этой полосой в этаноле [12, с. 303–311]. Подобное смещение отмечено многими авторами для других карбоксилатов меди (II), изоструктурных исследуемым. Это смещение, по их мнению [13, с. 278–281], соответствует уменьшению аксиального взаимодействия и увеличению экваториального в биядерных молекулах карбоксилатов меди (II) с уменьшением электронно-донорных

свойств растворителя. Это приводит к стабилизации орбиталей xy , yz и z^2 . Повидимому, одновременно происходит дестабилизация орбитали x^2-y^2 по мере упрочнения связей Cu-O, лежащих в плоскости, что еще больше увеличивает сдвиг в коротковолновую область полосы I простого d-d перехода. По сравнению со спиртом, растворители алканы практически не обладают электронно-донорными свойствами. Этим можно объяснить столь значительное смещение полосы II в растворах гексаноата и октаноата меди (II) в углеводородах, исследованных в данной работе, по отношению к ее положению в спирте, приведенному в литературе [12, с. 308].

Вероятно, в процессе растворения безводных алканоатов двухвалентной меди (имеющих структуру бесконечных цепей, состоящих из димеров [2, с. 887; 8, с. 2912–2915; 14, с. 1692–1697]) в алканах происходит формирование сольватированных молекул $Cu_2(C_5H_{11}COO)_4$ и $Cu_2(C_7H_{15}COO)_4$ после разрыва связей соседних димеров. Молекулы электронно-донорных растворителей присоединяются аксиально к биядерному каркасу, образуя устойчивые молекулярные комплексы состава $Cu_2(RCOO)_4 \cdot 2L$. Итак, наличие полосы поглощения около 370 нм показало димерное строение гексаноата и октаноата меди (II) в растворах гептана, октана и декана. Причем димерность сохраняется при повышенных температурах (табл. 3).

Таблица 3

Положение основных полос поглощения (нм) электронных спектров алканоатов меди (II) в растворах

Соединение	Т, °С	Растворитель			
		гептан	октан	декан	этанол*
$Cu(C_5H_{11}COO)_2$	50	506, 366	506, 367	508, 367	697, 369
	70	505, 367	508, 367	510, 367	
$Cu(C_7H_{15}COO)_2$	50	512, 367	515, 368	515, 367	697, 370
	70	512, 368	512, 368	515, 368	

* Литературные данные (25 °С) [12, с. 308].

Для подтверждения состояния указанных выше алканоатов меди (II) в растворах жидких предельных углеводородов определена молекулярная масса этих соединений в растворах методом эбуллиоскопии. Известно, что повышение температуры кипения раствора обусловлено только концентрацией растворенного вещества и не зависит от его свойств. Как бы прочно или, напротив, слабо не связывало растворенное вещество молекулы растворителя, число его частиц остается строго неизменным. Это позволяет использовать эбуллиоскопию для определения молекулярных масс различных веществ [15, с. 17–20]. Анализ литературных данных показал наличие двух мнений в отношении

состояния карбоксилатов меди (II) в растворе на основании величин их молекулярных масс. С. Нельсон и Р. Пинк [16, с. 1744–1750], определяя молекулярную массу лаурата меди (II) в электронно-донорных и не проявляющих электронно-донорных свойств растворителях (изобутиловый спирт, пиридин, бензол), охарактеризовали его состояние в растворе как мицеллярное, с семью молекулами $Cu(C_{11}H_{23}COO)_2$ в мицелле. В других работах [15, с. 17–20; 17, с. 311–314] доказано димерное состояние алканоатов меди (II) на примере лаурата, ацетата, пропионата и бутирата как в электронно-донорных растворителях (карбоновая кислота, диоксан, пиридин), так и в растворителях, не

обладающих выраженными электронно-донорными свойствами (бензол, толуол). Причем в электронно-донорных растворителях образуются биядерные молекулярные сольватоккомплексы состава $\text{Cu}_2(\text{RCOO})_4 \cdot 2\text{L}$,

где L – молекула растворителя, а в растворителях, не обладающих электронно-донорными свойствами, обнаружено присутствие сольватированных димерных молекул состава $\text{Cu}_2(\text{RCOO})_4$.

Таблица 4

Молекулярная масса алканоатов меди (II) в растворах

Формула	Теоретич.	В гептане	В октане	В декане
$\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2$	294	590±20	600±20	600±30
$\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2$	350	730±40	720±40	730±20

Для эбуллиоскопического исследования гексаноата и октаноата меди (II) в растворах гептана ($E=4,225$), октана ($E=3,632$) и декана ($E=4,604$) использован метод, предложенный А. Сиволобовым [18, с. 190–191]. Разность температур кипения раствора и раство-

рителя определяли с помощью термометра Бекмана ($\pm 0,01$ °C). Результаты представлены в таблице 4.

Полученные результаты подтверждают присутствие гексаноата и октаноата меди (II) в растворах в виде димеров состава $\text{Cu}_2(\text{RCOO})_4$.

Библиографический список

1. Чарыков А.К., Осипов Н.Н. Карбоновые кислоты и карбоксилатные комплексы в химическом анализе. – Л., 1991.
2. Ильина Е.Г., Троянов С.И., Дунаева К.М. Кристаллическое строение и летучесть алканоатов меди (II) // Координационная химия. – 1992. – Т. 18, №8.
3. Igumenov I.K., Gelfond N.V., Morozova N.B., Nizard H. Overview of coating growth mechanisms in MOCVD processes as observed in Pt group metals // Chemical Vapor Deposition. – 2007. – Vol. 13.
4. Вергопрахов В.Н., Круподер С.А. Получение тонких пленок меди из паровой фазы летучих производных меди (I) и меди (II) CVD-методом // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, №12.
5. Ильина Е.Г., Санталова Н.А., Дунаева К.М. Термическое разложение алкилацетатов меди (II) // Журнал неорганической химии. – 1991. – Т. 36, №9.
6. Алексеев В.Н. Количественный анализ. – М., 1972.
7. Kuroda Y. Infrared absorption spectra of copper (II) salts of some fatty acids // J. Chem. Soc. Japan. Pure. Chem. Sect. – 1962. – Vol. 81, №12.
8. Lomer T.R., Perera K. Anhydrous copper (II) dekanate. Anhydrous copper (II) octanoate // Acta Cryst. – 1974. – Vol. B30.
9. My L.V., Perinet C. Decomposition thermique des sels de nickel et de cuivre. IX. n-Butirate et iso butirate de cuivre // Bull. Soc. Chem. France. – 1966. – №10.
10. Mehrotra R.C., Bohra R. Metal carboxylates. – Л., 1983.
11. Martin R.L., Whitley A. Magnetic studies of copper (II) salts. Part III. The conclusion of copper (II) n-alkanoates in solutions // J. Chem. Soc. – 1958. – №10.
12. Jama da B.S., Nakamura H., Tsusida R. Spectrochemical study of microscopic crystals. XVII. The structure of cupric salts with monocarboxylic fatty acids // Bull. Soc. Chem. Japan. – 1958. – Vol. 31, №10.
13. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений : в 2 ч. – М., 1987. – Ч. 2.
14. Троянов С.И., Ильина Е.Г., Дунаева К.М. Кристаллическое строение карбоксилатов меди (II): безводного $\text{Cu}_2(\text{i-C}_4\text{H}_9\text{COO})_4$ и аддукта $\text{Cu}_2(\text{Me}_3\text{CCOO})_4 \cdot 2 \text{Me}_3\text{CCOOH}$ // Координационная химия. – 1991. – Т. 17, №12.
15. Липатова И.М., Виноградов С.В., Голубчиков О.А., Березин Б.Д. Исследование состояния ацетата никеля (II) и карбоксилатов меди (II) в бинарных смесях карбоновых кислот с бензолом методом растворимости // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 1990. – Т. 17, №12.
16. Nelson S.M., Pink R.C. Solutions of metal soaps in organic solvents. Part II. The aggregation of metal soaps in toluene, isobutyl alcohol and pyridine // J. Chem. Soc. – 1961. – Vol. 21.
17. Rai A.K., Mehrotra R.C. Studies in heavy metal soaps – molecular weights of some copper n-alkanoates // J. Juch. Chem. – 1990. – Vol. 17, №12.
18. Практикум по физической химии / под ред. И.В. Кудряшова. – М., 1986.