

УДК 541.49 + 547.292

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НЕКОТОРЫХ 3d-МЕТАЛЛОВ С АНИОНОМ 1,3,5-БЕНЗОЛТРИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Певзнер Н.С.¹, Шульгин В.Ф.¹, Астахова Г.А.¹, Родюкова Е.С.¹, Конник О.В.²

¹ *Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Украина*

² *Севастопольский научно-производственный центр стандартизации, метрологии и сертификации, Севастополь, Украина*

E-mail: vshul@crimea.edu

Синтезированы и изучены соли цинка, кобальта(II) и никеля(II) с 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислотой. Установлено, что в присутствии этилен- и тетраметилэтилендиамина образуются основные тримезинаты. На основании данных ИК-спектроскопии показано, что карбоксилат-анионы в структуре координационных соединений выполняют разные функции.

Ключевые слова: цинк, кобальт(II), никель(II) комплексы, 1,3,5-бензолтрикарбонová кислота, тримезинат.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы проявляется заметный интерес к новому классу пористых координационных полимеров на основе бензолполикарбонových кислот. Важную роль в их свойствах играет разнообразие надмолекулярных структур и такие конструктивные детали, как поры, каналы и пустоты наноразмеров. Это позволяет использовать поликарбоксилаты в качестве селективных сорбентов и катализаторов [1-4].

Синтез координационных полимеров обычно осуществляется гидротермальным методом [5, 6]. В настоящей работе предпринята попытка синтеза комплексов на основе 1,3,5-бензолтрикарбоновой (тримезиновой) кислоты реакцией ионного обмена в водных растворах в присутствии диаминов. Задача работы – определить влияние условий синтеза на состав и строение гетеролигандных тримезинатов цинка, никеля(II) и кобальта(II).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Синтез карбоксилатов 3d-металлов осуществлен в две стадии. На первом этапе для получения натриевой соли 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты к 0,003 моль кислоты в 20 мл воды добавляли 0,009 моль гидроксида натрия в 10 мл водного раствора. Реакцию проводили при нагревании водного раствора до температуры ~40 °С, контролировали протекание реакции по значению pH раствора. К полученному раствору тримезината натрия добавляли водные растворы, содержащие 0,009 моль нитратов соответствующих солей. Реакционную смесь перемешивали в течение часа

при температуре ~ 40 °С. Целевые продукты, выпавшие в виде мелкокристаллических осадков, фильтровали, промывали водой и сушены на воздухе. Выход составляет 78 - 81 % от теоретического.

При изучении реакции в присутствии диаминов дополнительные лиганды добавляли к раствору тримезината натрия в соотношении 1 : 1 к металлу–комплексобразователю. Выход продуктов реакции составил 18 - 89 % от теоретического. Все синтезированные карбоксилаты малорастворимы в воде, соединения никеля(II) имеют светло-зеленую окраску, кобальта(II) - розовую, соединения цинка белого цвета.

Содержание металла определяли гравиметрически после сжигания навески при температуре ~ 700 °С, весовые формы – ZnO, NiO и Co_3O_4 . Для контрольного определения металла остаток растворяли в хлороводородной кислоте, нейтрализовали щелочью и титровали стандартным раствором трилона Б.

Термогравиметрические исследования проводились на Q-дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей в статической воздушной атмосфере в интервале температур 20 - 700 °С, скорость нагрева 10 °С в минуту. Навеска - 100 мг, держатель образца – керамический тигель без крышки, в качестве эталона использовали прокаленный оксид алюминия.

Анализ на углерод и водород был выполнен микрометодом в Институте органической химии НАНУ. ИК-спектры записаны на Фурье-спектрофотометре Nicolet Nexus-470 в диапазоне 4000 - 400 см^{-1} (таблетки с KBr). Спектры диффузного отражения исследованы на приборе Specord M40 в диапазоне 40000 - 12000 см^{-1} .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Состав синтезированных карбоксилатов цинка, никеля(II) и кобальта(II) установлен по данным элементного анализа и термогравиметрии (табл. 1, 2).

Таблица 1.
Состав и данные элементного анализа тримезинатов Zn, Co(II), Ni(II)

Соединение (№)*	Найдено, %			Вычислено, %		
	М	С	Н	М	С	Н
$\text{Zn}_3\text{L}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (1)	23,59	26,28	3,82	23,74	26,14	3,63
$\text{Ni}_3\text{L}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (2)	20,59	25,29	3,97	20,91	25,65	4,04
$\text{Co}_3\text{L}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (3)	21,09	27,25	3,75	21,90	26,78	3,72
$\text{Zn}_9\text{L}_3(\text{OH})_9 \cdot \text{en} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (4)	34,68	20,42	3,22	34,89	20,49	3,27
$\text{Co}_9\text{L}_2(\text{OH})_{12} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (5)	37,78	15,35	3,28	37,86	15,43	3,29

Примечание: *) L^{3-} - 1,3,5-Бензолтрикарбоксилат-анион (тримезинат-анион), en – этилендиамин.

Согласно данным термогравиметрического анализа дегидратация тримезинатов цинка, кобальта(II) и никеля(II) происходит в интервале температур 30 - 300 °С и сопровождается эндотермическим эффектом с минимумом на кривой ДТА при 110 - 200 °С. Сравнительно высокие температуры завершения процесса

позволяют говорить о наличии в их структуре координированных молекул воды. Дегидратация карбоксилата кобальта(II) (соединение 3) завершается при более низкой температуре (220 °С, минимум на кривой ДТА при 190 °С).

Таблица 2.
Данные термогравиметрического анализа (ДТГ и ДТА)

Соединение (№)	Интервал температур по ТГ, °С	Экстремум на кривой ДТА, °С	Изменение массы, %	Процесс
$Zn_3L_2 \cdot 12H_2O$ (1)	30-300 310-580	120(-) 520(+)	26 69	- 12H ₂ O Разложение и выгорание
$Ni_3L_2 \cdot 14H_2O$ (2)	30-300 310-550	110(-), 200(-) 430(+), 490(+)	8 30 74	- 4H ₂ O - 10H ₂ O Разложение и выгорание
$Co_3L_2 \cdot 12H_2O$ (3)	30-220 370-550	190(-) 440(+), 510(+)	27 73	- 12H ₂ O Разложение и выгорание
$Zn_9L_3(OH)_9en \cdot 15H_2O$ (4)	30-230 240-410 420-570	150(-) 390(-) 510(+)	21 25 57	- 19,5H ₂ O - en Разложение и выгорание
$Co_9L_2(OH)_{12} \cdot 14H_2O$ (5)	30-300 310-570	120(-) 470(+)	25 50	- 20H ₂ O Разложение и выгорание

Примечание: * (-) - эндотермический эффект, (+) - экзотермический эффект.

Жесткая структура тримезиновой кислоты с тремя донорными группировками, как правило, приводит к образованию сетчатых координационных полимеров с объемной супрамолекулярной структурой. С целью разрыва полимерной цепи и получения низкомолекулярных олигомеров при синтезе в качестве дополнительных лигандов использовали этилендиамин и тетраметилэтилендиамин.

Данные элементного анализа карбоксилатов, синтезированных в присутствии этилендиамина, показывают, что амин входит в состав соединения 4, причем в незначительном количестве (4 % от формульной единицы). Катион кобальта(II) осаждается в этих условиях в виде основного тримезината (соединение 5), а никель(II) образует карбоксилат, аналогичный по составу соединению 2, полученному в отсутствие амина.

Дегидратация гетеролигандного соединения 4 происходит в более узком интервале температур по сравнению с тримезинатами и завершается при 230 °С. Отщепление координированных молекул этилендиамина происходит в интервале температур 240 – 410 °С и сопровождается эндотермическим эффектом с минимумом на кривой ДТА при 390 °С.

В присутствии тетраметилэтилендиамина были синтезированы соединения состава $Zn_{13}L_4(OH)_{14}tmen \cdot 4H_2O$; $Ni_{12,5}L_3(OH)_{16}tmen \cdot 9H_2O$; $Co_{13}L_4(OH)_{14}tmen_{0,5} \cdot 8H_2O$, где *tmen* – тетраметилэтилендиамин. Термическое поведение данных гетеролигандных карбоксилатов аналогично соединению 4. Эндотермическое отщепление диамина происходит в интервале температур 270 - 370 °С.

Разложение карбоксилатов цинка, кобальта(II) и никеля(II) сопровождается сильным экзотермическим эффектом с максимумом на кривой ДТА при 430 - 520 °С и завершается при температуре около 600 °С.

С целью определения способа координации органических лигандов были исследованы ИК-спектры 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты и синтезированных соединений. Отнесение полос поглощения выполнено с использованием характеристических частот функциональных групп органических соединений [7,8].

В ИК-спектре 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты наблюдаются полосы с максимумом поглощения при 1720 см^{-1} , 1430 и 1276 см^{-1} . Первая полоса характерна для валентных колебаний карбоксильной группы, две вторые обусловлены комбинацией плоских деформационных колебаний гидроксо-группы и валентных колебаний связи С-О в димерах карбоновых кислот.

В ИК-спектрах координационных соединений отсутствует полоса при 1720 см^{-1} и проявляются полосы поглощения в области $1620\text{--}1525\text{ см}^{-1}$, характерные для ассиметричных валентных колебаний карбоксилат-аниона. Валентные симметричные колебания аниона проявляются в спектрах синтезированных соединений в области $1440\text{--}1340\text{ см}^{-1}$.

Разность волновых чисел ассиметричных и симметричных валентных колебаний карбоксилат-аниона принимает значения от 86 см^{-1} до 255 см^{-1} . Подобные значения $\Delta\nu$ свидетельствуют о том, что в координационных соединениях 1-5 реализуются как монодентатный, так и бидентатный, а также бидентатно-мостиковый способы координации карбоксилат-аниона. Следует отметить, что совмещение разных способов координации лигандов часто наблюдается для полимерных карбоксилатов [9,10].

В ИК-спектрах основных тримезинатов 4 и 5 регистрируются полосы в области $1100\text{--}970\text{ см}^{-1}$, которые можно приписать деформационным колебаниям гидроксо-группы [11].

Для определения геометрии координационных полиэдров были изучены спектры диффузного отражения (СДО) комплексов кобальта(II) и никеля(II). В СДО соединений кобальта(II) обнаружена широкая полоса поглощения с максимумом в области $18000\text{--}19000\text{ см}^{-1}$, отнесенная к электронному переходу $^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4T_{1g}(P)$. Очень слабая полоса при 15000 см^{-1} , проявляющаяся в виде плеча, отнесена к переходу $^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4A_{2g}$. Для гетеролигандных карбоксилатов никеля(II) в изученном диапазоне частот выявлено два перехода: $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(F)$ при $25000\text{--}26000\text{ см}^{-1}$ и $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(P)$ при $14000\text{--}15000\text{ см}^{-1}$. Подобный вид электронных спектров характерен для гексакоординированных катионов Co^{+2} и Ni^{+2} с псевдооктаэдрической геометрией координационного полиэдра [12].

ВЫВОД

В водных растворах реакцией обмена синтезированы соли цинка, кобальта(II) и никеля(II) с 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислотой. Установлено, что синтез в присутствии этилен- и тетраметилэтилендиамина способствует образованию основных тримезинатов. На основании данных ИК-спектроскопии показано, что карбоксилат-анионы в структуре координационных соединений выполняют как монодентатную, так и бидентатную и бидентатно-мостиковую функцию.

Список литературы

1. Synthesis, structural characterization and selectively catalytic properties of metal-organic frameworks with nano-sized channels: A modular design strategy / L.-G. Qiu, L.-N. Gu, G. Hu [et al] // J. Solid State Chem. – 2009. – Vol. 182, № 3. – P. 502–508.
2. Structural transformation and high pressure methane adsorption of $\text{Co}_2(1,4\text{-bdc})_2\text{dabco}$ / H. Wang, J. Getzschmann, I. Senkovska [et al] // Microporous and Mesoporous Materials. – 2008. – Vol. 116. – P. 653–657.
3. Theoretical studies of spin arrangement of adsorbed organic radicals in metal-organic nanoporous cavity / T. Kawakami, S. Takamizawa, Y. Kitagawa [et al] // Polyhedron. – 2001. – Vol. 20 – P. 1197–1206.
4. Suh M. P. Syntheses and functions of porous metallosupramolecular networks / M. P. Suh, Y. E. Cheon, E. Y. Lee // Coord. Chem. Rev. – 2008. – Vol. 252 – P. 1007–1026.
5. Synthesis, structures and luminescence of three coordination polymers constructed from rigid 1,3,5-benzenetricarboxylic acid and flexible bis(imidazol-1-ylmethyl)-benzene / Sh. Zhu, H. Zhang, Y. Zhao [et al] // J. Mol. Struct. – 2008. – Vol. 892. – P. 420–426.
6. Hydrothermal synthesis and structural characterization of one-dimensional coordination polymers of cobalt(II) and nickel(II) with 1,3,5-benzenetricarboxylic acid / H.-F. Zhu, W.-Y. Sun, T. Okamura [et al] // Inorg. Chem. Commun. – 2003. – Vol. 6. – P. 168–173.
7. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / Наканиси К. – Москва: Мир, 1965. – 216 с.
8. Сильверстейн Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Сильверстейн Р., Басслер Г., Морил Т. – Москва: Мир, 1977. – 590 с.
9. Blue fluorescence of three metal-organic zinc polymers containing tetrazinc units and asymmetric ligand of btc^{3-} / L. Xu, J.-Sh. Huang, B. Liu [et al] // J. Solid State Chem. – 2005. – Vol. 178. – P. 3396–3404.
10. Three metal-organic frameworks prepared from mixed solvents of DMF and HAc / J. He, Y. Zhang, Q. Pan [et al] // Microporous and Mesoporous Materials. – 2006. – Vol. 90. – P. 145–152.
11. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / Накамото К. – Москва: Мир, 1966. – 412 с.
12. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. Часть 2. / Ливер Э. – Москва: Мир, 1987. – 444 с.

Певзнер Н.С. Координаційні сполуки деяких 3d-металів з аніоном 1,3,5-бензолтрикарбонової кислоти / Н.С. Певзнер, В.Ф. Шульгін, Г.О. Астахова [та ін.] // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2010. – Т. 23 (62). – № 2. – С. 244-249.

Синтезовано і досліджено солі цинку, кобальту(II) і нікелю(II) з 1,3,5-бензолтрикарбоновою кислотою. Встановлено, що в присутності етилен- і тетраметилетилендіаміну утворюються основні тримезинати. На підставі даних ІЧ-спектроскопії показано, що карбоксилат-аніони в структурі координаційних сполук виконують різні функції.

Ключові слова: цинк, кобальт(II), нікель(II) комплекси, 1,3,5-бензолтрикарбонова кислота, тримезинат.

Pevzner N.S. Coordination compounds of some 3d-metals and 1,3,5-benzentricarboxylic anion / **N.S. Pevzner, V.F. Shul'gin, G.A. Astahova [et al.]** // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2010. – V.23 (62). – № 2. – P. 244-249.

The benzene-1,3,5-tricarboxylate of zinc, cobalt(II) and nickel(II) have been synthesised and characterised. The synthesis by presents of ethylenediamine and tetramethylethylenediamine lead to basic benzene-1,3,5-tricarboxylate. IR spectra shown that carboxylate anions accomplished any functions.

Keywords: zinc, cobalt(II) and nickel(II) complexes, 1,3,5-benzentricarboxylic acid, trimisate.

Поступила в редакцию 18.05.2010 г.