

УДК 547.585 + 546.562

СИНТЕЗ СПЕЙСЕРИРОВАННЫХ ТРЕХЪДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ТРИМЕЗИНАТА МЕДИ(II)

Шульгин В.Ф.¹, Сотник С.А.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

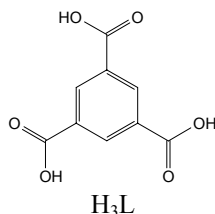
Описан синтез комплексов меди(II) на основе тримезиновой кислоты (H₃L) состава Cu₃L₂·12H₂O, Cu₃L·(bipy)₂(NO₃)₃·4H₂O и Cu₃L(tmen)₃(NO₃)₃·5C₂H₅OH. Состав соединений установлен методами элементного и термогравиметрического анализа. Способ координации лиганда определен по данным ИК-спектроскопии.

Ключевые слова: медь(II), 1,3,5-бензолтрикарбоновая кислота, тримезиновая кислота, бипиридин, тетраметилэтилендиамин.

ВВЕДЕНИЕ

Одними из интересных объектов исследования современной координационной химии являются полиядерные комплексы меди(II) [1, 2]. Особенности электронной структуры иона меди(II), который имеет близкую к завершению электронную конфигурацию d⁹, обуславливают склонность к обменным взаимодействиям. При близком расположении катионов меди(II) между ними реализуются сильные обменные взаимодействия. Величина обменного параметра (-2J) в данном случае может достигать нескольких сотен обратных сантиметров [3]. Увеличение расстояния между парамагнитными центрами сильно уменьшает величину -2J, но даже при расстоянии между атомами меди порядка 10 Å с помощью метода ЭПР удается зарегистрировать слабые обменные взаимодействия с величиной -2J порядка нескольких обратных сантиметров. Взаимодействия данного типа довольно подробно изучены для спейсерированных димеров меди [4, 5]. Сведения о спейсерированных комплексах большей ядерности в литературе немногочисленны [6].

Перспективным пролигандом при синтезе спейсерированных тримеров меди(II) является 1,3,5-бензолтрикарбоновая (тримезиновая) кислота (H₃L) и ее азотсодержащие производные [7].



В литературе описано значительное число комплексов меди(II) с анионом тримезиновой кислоты, полученных в условиях гидротермального синтеза. Задачей данного исследования является изучение трехъядерных комплексов меди(II) на основе тримезиновой кислоты, полученных в условиях реакции ионного обмена.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе использована тримезиновая кислота фирмы MERCK. **Синтез тримезината меди(II).** К 5 ммоль тримезиновой кислоты добавили 25 мл воды. Образовавшуюся суспензию нейтрализовали 50 мл раствора, содержащего 15 ммоль гидроксида натрия, и добавили 5 мл этилового спирта. Полученный раствор слабо нагревали при перемешивании на магнитной мешалке, после чего добавили раствор, содержащий 15 ммоль $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в 20 мл воды. Наблюдали постепенное образование осадка, окрашенного в голубой цвет. Смесь перемешивали в течение 1 часа и оставили на сутки. Полученный комплекс отфильтровали под вакуумом, промыли водой и высушили на воздухе. В результате получен мелкокристаллический порошок голубого цвета массой 3,05 г. Выход комплекса составил 74 % от теоретического в расчете на тримезиновую кислоту.

Синтез комплекса тримезината меди(II) с 2,2'-бипиридилем. К 5 ммоль тримезиновой кислоты добавили 25 мл воды. Образовавшуюся суспензию нейтрализовали 50 мл раствора, содержащего 15 ммоль гидроксида натрия, и добавили 50 мл спиртового раствора, содержащего 15 ммоль 2,2'-бипиридила. Полученную смесь слабо нагревали при перемешивании, после чего добавили раствор, содержащий 15 ммоль $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Смесь перемешивали в течение 1 часа на магнитной мешалке и оставили на сутки. Полученный осадок отфильтровали под вакуумом, промыли водой и высушили на воздухе. В результате получен мелкокристаллический порошок голубого цвета массой 3,95 г. Выход соединения составил 82 % от теоретического в расчете на тримезиновую кислоту.

Синтез комплекс тримезината меди(II) с тетраметилэтилендиамином. К 5 ммоль тримезиновой кислоты добавили 25 мл воды. Образовавшуюся суспензию нейтрализовали 50 мл раствора, содержащего 15 ммоль гидроксида натрия, добавили 5 мл этилового спирта и 15 ммоль тетраметилэтилендиамина. Полученную смесь слабо нагревали при перемешивании, после чего добавили раствор, содержащий 15 ммоль $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Смесь перемешивали в течение 1 часа на магнитной мешалке и оставили на сутки. Образовавшийся осадок отфильтровали под вакуумом, промыли водой и высушили на воздухе. В результате получен мелкокристаллический порошок синего цвета массой 2,25 г. Выход комплекса составил 39 % от теоретического в расчете на тримезиновую кислоту.

Термогравметрические исследования проведены на Q-дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей в статической воздушной атмосфере. Навеска образца - 100 мг, эталон - прокаленный оксид алюминия. Держатель образца - керамический тигель без крышки. Скорость нагревания – 10 °С в минуту. Содержание меди рассчитано на основании данных трилонометрического титрования после термического разложения навески [8], углерод и водород определены микрометодом [9]. ИК-спектры образцов, спрессованных в таблетки с КВг, исследованы на Фурье-спектрофотометре Nicolet

Nexus-470 в диапазоне 4000-400 см⁻¹. Микрофотографии получены с помощью электронного микроскопа РЭМ – 100.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Тримезинаты меди(II) относятся к хорошо изученной группе координационных соединений. В Кембриджской базе структурных данных содержатся сведения о 38 соединениях данного типа. Было установлено, что в зависимости от условий кристаллизации катион меди(II) образует с анионом тримезиновой кислоты ряд соединений, содержащих как моноядерные, так и биядерные координационные полиэдры [10-13]. Использование дополнительных лигандов увеличивает число структурных вариаций, однако структуры, содержащие дискретные молекулы, в которых три координационных полиэдра связаны ароматическим мостиком (спейсерированные трехъядерные комплексы) представлены единичными примерами [14].

На основании данных элементного анализа (табл. 1) и термогравиметрических исследований состав тримезината меди(II), синтезированного в условиях реакции ионного обмена, отвечает формуле Cu₃(TMA)₂·12H₂O. Удаление воды начинается при температуре порядка 80 °С и сопровождается сильным эндотермическим эффектом с минимумом на кривой ДТА при 120 °С. При 320 °С на кривой ТГ начинается процесс быстрой потери массы, отвечающей термоокислительной деструкции тримезинат-аниона с последующим выгоранием органического остатка. Процесс сопровождается мощным экзоэффектом с максимумом на кривой ДТА при 360 °С и заканчивается при температуре порядка 480 °С.

Таблица 1.

Состав и данные элементного анализа исследуемых координационных соединений

Соединение	Вычислено, %			Найдено, %		
	C	H	Cu	C	H	Cu
Cu ₃ L ₂ ·12H ₂ O (1)	26,33	3,68	23,22	25,83	3,23	20,95
Cu ₃ L(bipy) ₂ (NO ₃) ₃ ·4H ₂ O (2)	35,97	2,81	19,69	36,09	3,06	18,56
Cu ₃ L(tmen) ₃ (NO ₃) ₃ ·5C ₂ H ₅ OH (3)	38,22	6,97	16,41	37,13	6,57	15,97

С целью определения способа координации карбоксильных групп в соединении **1** был исследован его ИК-спектр в сопоставлении с ИК-спектром тримезиновой кислоты. В ИК-спектре тримезиновой кислоты наблюдается ряд полос, из которых слабая полоса с максимумом поглощения в области 1608 см⁻¹ идентифицирована как полоса колебаний углеродного скелета бензольного кольца (табл. 2). Полосы с максимумами при 1277 см⁻¹, 742 и 690 см⁻¹ отнесены к плоскостным и внеплоскостным деформационным колебаниям связей С-Н бензольного кольца [15]. В области 1720 см⁻¹ находится максимум интенсивной полосы поглощения, отвечающей валентным ассиметричным колебаниям карбоксильной группы. В ИК-спектре тримезината меди эта полоса сдвигается в область 1578 см⁻¹. Валентные симметричные колебания

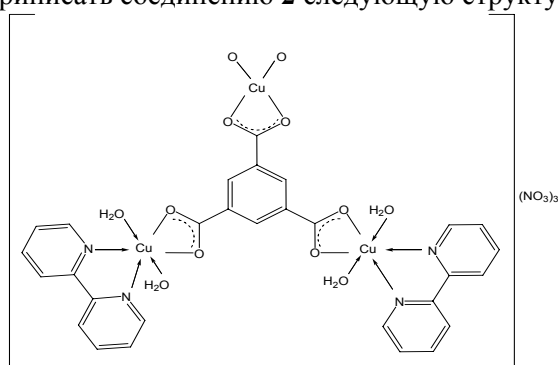
карбоксилат-аниона проявляются в области 1372 см^{-1} . Разность частот валентных колебаний $\Delta\nu = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ составляет 206 см^{-1} и свидетельствует о том, что лиганд выполняет бидентатно-мостиковую функцию [16]. Исходя из полученных данных можно предположить, что комплекс имеет полимерное строение.

Таблица 2.
Максимумы поглощения (ν , см^{-1}) в ИК-спектрах тримезиновой кислоты и исследуемых координационных соединений

Соединение	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	$\nu(\text{C-C})_{\text{г}}$
H_3L	1720	-	1608
$\text{Cu}_3\text{L}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (1)	1578	1372	1622
$\text{Cu}_3\text{L}(\text{bipy})_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2)	1566	1382	1618
$\text{Cu}_3\text{L}(\text{tmen})_3(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (3)	1544	1372	1616

Таким образом, результаты исследования соединения **1** показывают, что обменное взаимодействие солей меди(II) с тримезином натрия не позволяет получить спейсерированный трехъядерный комплекс, содержащий дискретные молекулы. Причиной является стремление катиона меди к повышению координационного числа за счет дополнительной координации атомов кислорода соседних молекул. Нами была предпринята попытка осуществить синтез тримезинов обменной реакцией в присутствии дополнительных лигандов, подавляющих координационную ненасыщенность катиона меди(II).

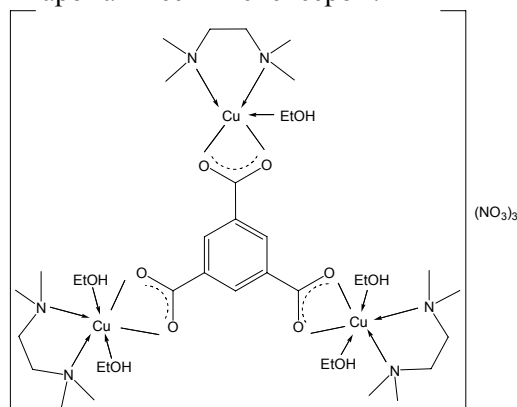
В качестве дополнительных лигандов были использованы 2,2'-бипиридил и тетраметилэтилендиамин. Установлено, что состав координационного соединения меди(II) на основе тримезиновой кислоты и 2,2'-бипиридила отвечает формуле $\text{Cu}_3\text{L}(\text{bipy})_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (табл. 1). В ИК-спектре комплекса **2** наблюдаются две интенсивные полосы с максимумами поглощения в области 1566 см^{-1} и 1382 см^{-1} , отвечающие валентным ассиметричным и симметричным колебаниям карбоксилатной группы (табл. 2). Величина $\Delta\nu = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ равна 184 см^{-1} и свидетельствует в пользу бидентатной координации карбоксилатной группы. Полоса $\nu_3(\text{NO}_3^-)$ накладывается на полосу $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$, расположенную в области валентных колебаний несвязанных нитрат-анионов [17]. Совокупность полученных данных позволяет приписать соединению **2** следующую структуру.



Дегидратация комплекса **2** начинается при 50 °С и сопровождается эндотермическим эффектом с минимумом на кривой ДТА при 120 °С. В области 140 – 250 °С на кривой ДТА наблюдается характерная полочка, отвечающая устойчивости безводного комплекса. При 260 °С происходит взрывообразное разложение вещества за счет окисления органических лигандов нитрат-анионами. Процесс сопровождается узким интенсивным экзотермическим эффектом с максимумом при 270 °С. Дальнейшее повышение температуры приводит к выгоранию органического остатка, которое сопровождается широким экзоэффектом с максимумом на кривой ДТА при 360 °С и заканчивается при температуре 400 °С.

На основе тримезиновой кислоты и тетраметилэтилендиамина получено соединение состава $Cu_3L(tmen)_3(NO_3)_3 \cdot 5C_2H_5OH$. В ИК-спектре комплекса наблюдаются интенсивные полосы с максимумами поглощения в области 1574 см^{-1} и 1370 см^{-1} , отвечающие валентным ассиметричным и симметричным колебаниям карбоксильной группы (табл. 2). Величина $\Delta\nu = \nu_{as}(COO^-) - \nu_s(COO^-)$ равна 204 см^{-1} , что свидетельствует в пользу бидентатной координации карбоксил-аниона. Полоса валентных колебаний нитрат-аниона маскируется полосой симметричных колебаний депротонированной карбоксильной группы. На термогравиметрической кривой комплекса **3** наблюдается процесс удаления молекул этанола (40 – 150 °С, эндоэффект с минимумом на кривой ДТА при 140 °С) и процесс окисления органических лигандов нитрат-анионом при 220 °С (узкий экзоэффект с максимумом на кривой ДТА при 240 °С). Дальнейшее повышение температуры приводит к выгоранию органического остатка. Процесс сопровождается мощным экзоэффектом с максимумом на кривой ДТА при 400 °С и заканчивается при температуре 430 °С.

Совокупность полученных данных позволяет приписать комплексу **3** структуру спейсерованного трехъядерного комплекса, в котором координационные полидры катионов меди(II) связаны ароматическим спейсером.



ВЫВОД

На основании проведенного исследования установлено, что получение трехъядерных комплексов меди(II) в условиях реакции ионного обмена возможно при

использовании дополнительных лигандов, блокирующих катион меди(II) и препятствующих образованию полимерных структур. Микрофотографии поликристаллического образца соединения **2** (рис.) свидетельствуют о мезопористой структуре вещества. Это позволяет предположить, что соединения данного типа могут быть использованы в качестве сорбентов органических соединений с повышенным сродством к катионам меди(II), например, таких как фенолы.

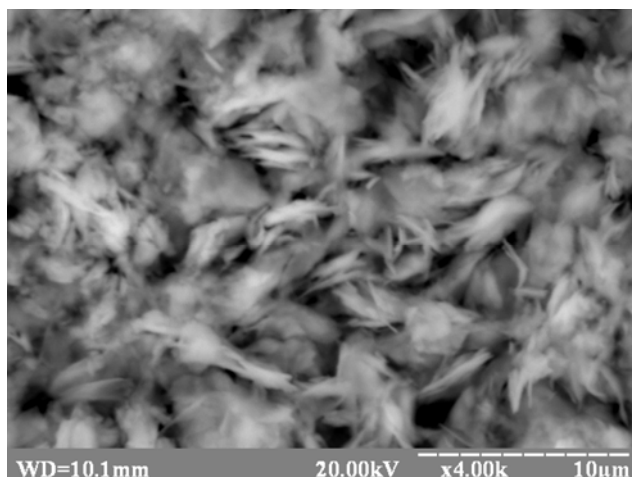


Рис. Микрофотография поликристаллического образца соединения **2**.

Список литературы

1. Hun Hyun Sue. Cooper coordination polymers containing pyridinecarboxylate and multicarboxylate: $[Cu_{1.5}(ina)_2(bdc)_{0.5}(\mu_3-OH)]$, and $[Cu(ina)(na)]$ ($inaH=4$ -pyridinecarboxylic acid, $btcH_3=1,3,5$ -benzenetricarboxylate, $bdcH_2=1,3$ -benzenedicarboxylic acid, $naH=3$ -pyridinecarboxylic acid) / Hyun Sue Hun and W. Lee // *J.Mol. Struct.* – 2007. – Vol. 829. – № 1–3. – P.44–50.
2. A new porous 2D coordination polymer built by copper (II) and trimesic acid / S. Konar, P.S. Mukherjee, E. Zangrando [et al] // *Inorg. Chim. Acta.* – 2005. – Vol. 358, № 1. – P. 29–35.
3. Ракитин Ю.В. Современная магнетохимия / Ю.В. Ракитин, В.Т. Калинин. – Наука, Санкт-Петербург. – 1994. – 276 с.
4. Larin G. M. Weak Spin-Spin Exchange Coupling in Copper(II) Dimers with Long Copper-Copper Distances / G.M. Larin, V.F. Shul'gin // *Russian Journal of Inorganic Chemistry.* – 2006. – Vol. 51. – Suppl.1. – P. S28–S48.
5. Ларин Г. М. Обменные взаимодействия в биядерных комплексах меди(II) с ацилдигидразонами предельных дикарбоновых кислот / Г. М. Ларин, В. В. Минин, В. Ф. Шульгин // *Успехи химии.* – 2008. – Т. 77, № 5. – С. 477–491.
6. Ligand design for multidimensional magnetic materials: a metallosupramolecular perspective / E. Pardo, R. Luiz-Garsia, J. Cano [et al] // *Dalton Trans.* – 2008. – № 21. – P. 2780–2805.
7. Синтез и исследование молекулярной структуры трехъядерного комплекса меди(II) с трис(салицилиденгидразоном) 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты / В.Ф. Шульгин, Э.Б. Русанов, Р.И. Гуртовой [и др.] // *Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология и химия».* – 2009. – Т. 22 (61), № 1. – С. 189–194.
8. Пршибил Р. Аналитическое применение этилендиаминтетрауксусной кислоты и родственных соединений: Пер. с англ. / Р. Пршибил – М.: Мир, 1975. – 531 с.

9. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений / Климова В.А. – М.: Химия, 1975. – 224 с.
10. A Chemically Functionalizable Nanoporous Material $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ / S.-Y. Chui Stephen, M.-F. Samuel Lo, Jonathan P.H. Charmant [at al] // Science. – 1999. – Vol. 283. – P. 1148–1150.
11. Lan Yang. A novel organic/inorganic hybrid nanoporous material incorporating Keggin-type polyoxometalates / Yang Lan, Naruke Haruo, Yamase Toshihiro // Inorg. Chem. Comm. – 2003. – Vol. 6, № 8. – P. 1020–1024.
12. Jinxi Chen. Synthesis and Structure of a New 3D Porous Cu(II)–Benzene-1,3,5-tricarboxylate Coordination Polymer, $[\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ / Chen Jinxi, Yu Ting, Chen Zhenxia // Chem. Lett. 2003. – Vol. 32. – P. 590.
13. Pech R. Catena-triaqua- μ -[1,3,5-benzenetricarboxylato(2-)]-copper(II) / R. Pech, J. Pickardt // Acta Cryst. C.ommun. – 1988. – Vol. 44 – P. 992–994.
14. Synthesis and study on nickel and copper complexes with 1,3,5- benzenetricarboxylic acid. Structure of $[\text{Cu}_3(\text{mdpa})_3(\text{btc})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ / P. Kopel, J. Kameníček, V. Petříček [at al] // Polyhedron. – 2007. – Vol. 26, №3. – P. 535–542.
15. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. / Наканиси К. – М.: Мир, 1965. – 266 с.
16. Царюк В.И. Применение люминесцентного зонда для исследования соединений редких земель с монокарбоновыми кислотами и о-фенантролином / В.И. Царюк, В.Ф. Золин, Л.Г. Коренева // Координац. химия. – 1977 – Т. 3, № 2. – С. 183–186.
17. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / Накамото К. – М.: Мир, 1991. – 536 с.

Шульгін В.Ф. Координаційні сполуки купрум(II) на основі тримезинової кислоти / В.Ф. Шульгін, С.А. Сотнік, О.В. Коннік // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2010. – Т. 23 (62). – № 2. – С. 263-269.

Описано синтез та результати дослідження комплексів купрум(II) з тримезиновою кислотою складу $\text{Cu}_3(\text{TMA})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_3(\text{TMA})(\text{bipy})_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_3(\text{TMA})(\text{tmen})_3(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Склад встановлено за даними елементного та термогравіметричного аналізу. Спосіб координації ліганду визначено за допомогою ІЧ-спектроскопії. На основі отриманих даних запропоновано будову комплексів.

Ключові слова: купрум(II), 1,3,5-бензентрикарбонова кислота, тримезинова кислота, біпіридин, тетраметилетелендіамін.

Shul'gin V.F. Copper(II) coordination compounds of trimesic acid / V.F. Shul'gin , S.A. Sotnik, O.V. Konnic // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2010. – V.23 (62). – № 2. – P. 263-269.

Synthesis and results investigations of the copper(II) complexes with trimesic acid $\text{Cu}_3(\text{TMA})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_3(\text{TMA})(\text{bipy})_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cu}_3(\text{TMA})(\text{tmen})_3(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ are described. Compounds were studied by elemental and termogravimetry analysis and IR-spectroscopy. The complexes structures were discussed.

Keywords: copper(II), trimesic acid, 1,3,5-benzenetricarboxylic acid, bipyridine, tetramethylethylenediamine.

Поступила в редакцию 18.05.2010 г.