

УДК 546.712;546.723;544.022

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРИС(2-ГИДРОКСИЭТИЛ)АМИНА С СОЛЯМИ ЖЕЛЕЗА(III) И МАРГАНЦА(II)

© 2019 г. Ю. А. Кондратенко^{a,*}, А. А. Борисова^{a,b}, В. Л. Уголков^a,
В. С. Фондаменский^{a,b}, Т. А. Кочина^a

^a Институт химии силикатов имени И. В. Гребенищикова Российской академии наук,
наб. Макарова 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия
*e-mail: kondratenko.iulia@yandex.ru

^b Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия

Поступило в Редакцию 25 октября 2018 г.
После доработки 25 октября 2018 г.
Принято к печати 30 октября 2018 г.

Впервые исследовано взаимодействие трис(2-гидроксиэтил)аминa с карбоксилатами Fe(III) и Mn(II). Образование комплексов подтверждено данными ИК спектроскопии и элементного анализа. Установлена кристаллическая структура циннамата марганца(II) и исследована его термическая устойчивость.

Ключевые слова: переходные металлы, комплексы, трис(2-гидроксиэтил)амин, кристаллическая структура, термическая стабильность

DOI: 10.1134/S0044460X19040140

Исследования в области внутрикомплексных соединений трис(2-гидроксиэтил)аминa или атранов на протяжении уже нескольких десятков лет представляет немалый интерес для фундаментальной науки и практический интерес для таких областей, как медицина, фармацевтика и сельское хозяйство [1–3]. Среди атранов особенно следует выделить металлатраны (силатраны, герматраны), трис(2-гидроксиэтил)аммониевые соли или протатраны, комплексы трис(2-гидроксиэтил)аминa с солями металлов (гидрометаллатраны). Все перечисленные атраны характеризуются уникальной структурой, состоящей из двух или трех пятичленных циклов (схема 1). В случае протатранов циклы замыкаются, как правило, тремя внутримолекулярными водородными связями OH...HN (эндо-конформация). Ранее мы сообщали о синтезе ряда трис(2-гидроксиэтил)аммониевых солей биологически активных карбоновых кислот [4] и редкой бициклической конформации трис(2-гидроксиэтил)аммониевого катиона (эндо-экзо-конформация), обнаруженной в соли сукцината трис(2-гидроксиэтил)аммония [5]. В комплексах трис(2-гидроксиэтил)амин действует, в основном, как три- (N,O,O') или тетраденатный (N,O,O',O'') лиганд. В литературе

описаны комплексы трис(2-гидроксиэтил)аминa с солями Zn(II), Co(II), Cu(II) и Ni(II) разнообразного строения [6–8]. При этом взаимодействие 2-гидроксиэтиламинa с солями железа(III) и марганца(II) практически не исследовано. Известны лишь две структуры комплексов марганца(II) с трис(2-гидроксиэтил)аминa, которые являются катионными моноядерными [9, 10]. В данных комплексах атом марганца координирован двумя лигандами трис(2-гидроксиэтил)аминa, один из которых действует как триденатный, а второй – как тетраденатный лиганд (схема 2). О взаимодействии 2-гидроксиэтиламинa с солями железа(III) в литературе информация отсутствует. В связи с этим цель настоящего исследования заключалась в изучении взаимодействия трис(2-гидроксиэтил)аминa с солями железа(III) и марганца(II).

Для получения новых координационных соединений Fe(III) и Mn(II) было исследовано взаимодействие трис(2-гидроксиэтил)аминa с циннаматом марганца(II) (комплекс 1), бензоатом железа(III) (комплекс 2), хлоридом железа(III) и коричной кислотой (комплекс 3). Взаимодействие трис(2-гидроксиэтил)аминa с соответствующими

Схема 1.

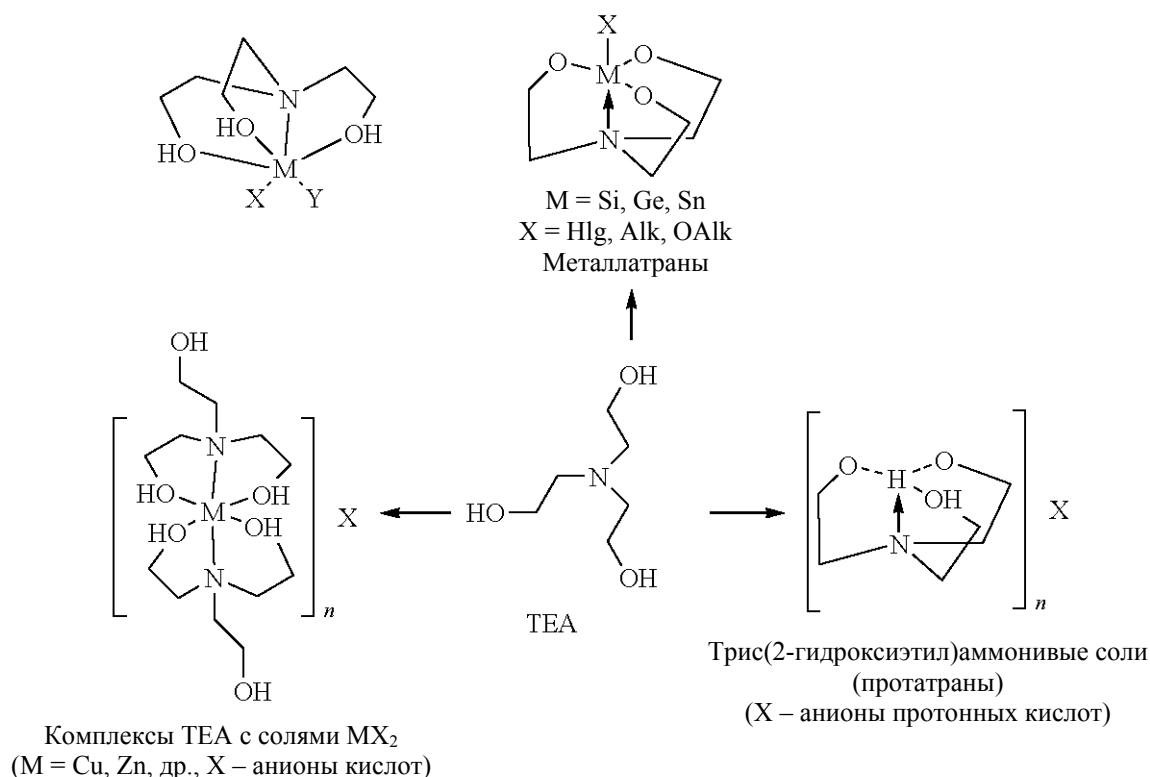
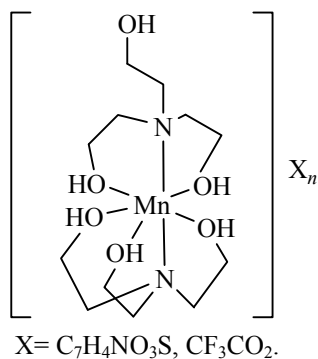


Схема 2.



солями Fe(III) и Mn(II) привело к образованию яркоокрашенных комплексов **1–3**, которые были выделены из реакционной среды медленным упариванием растворителя при комнатной температуре. Данные элементного анализа и температуры плавления комплексов **1–3** представлены в табл. 1.

В ИК спектрах полученных соединений **1–3** наблюдаются уширенные полосы валентных колебаний $\nu(\text{OH})$ групп трис(2-гидроксиэтил)амин с максимумами в области $3460\text{--}3150\text{ см}^{-1}$, низко- и среднеинтенсивные полосы колебаний $\nu(\text{CH}_2)$, $\nu(\text{CH})$ групп трис(2-гидроксиэтил)амин и анионов

карбоновых кислот в области $3080\text{--}2830\text{ см}^{-1}$. Область $1680\text{--}1410\text{ см}^{-1}$ характеризуется интенсивными полосами валентных колебаний ароматического кольца и карбоксилатных групп анионов. ИК спектры комплексов, содержащих циннамат-анионы, имеют полосы валентных колебаний $\nu(\text{C}=\text{C})$ в области $1680\text{--}1640\text{ см}^{-1}$. Данные ИК спектров комплексов **1–3** представлены в табл. 2.

Методом монокристаллической рентгеновской дифракции впервые установлена кристаллическая структура прекурсора комплекса **1** – циннамата марганца(II) $[\text{Mn}(\text{C}_8\text{H}_7\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (рис. 1). В данном соединении атом марганца(II) с геометрией искаженного октаэдра координирован четырьмя атомами кислорода разных циннамат-анионов (O^2 и O^3) и двумя атомами кислорода двух молекул воды (O^4). Длины связей $\text{Mn}^1\text{--O}^2$, $\text{Mn}^1\text{--O}^4$ и $\text{Mn}^1\text{--O}^3$ составляют 2.1508(9), 2.1972(10) и 2.1670(9) Å соответственно.

Кристаллическая структура комплекса $[\text{Mn}(\text{C}_8\text{H}_7\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ сформирована отдельными молекулами циннамата марганца(II), которые выстроены в бесконечные цепи за счет образования координационных связей между

Таблица 1. Данные элементного анализа и температуры плавления синтезированных соединений трис(2-гидроксиэтил)амина **1–3**

Комплекс	Т. пл., °С	Найдено, %			Формула	Вычислено, %		
		С	Н	Н		С	Н	Н
1	190	51.99	7.33	4.96	$C_{30}H_{48}MnN_2O_{12}$ $\{[Mn(TEA)_2](C_6H_7O_2)_2(H_2O)_2\}$	52.71	7.08	4.10
2	86	55.96	7.02	4.40	$C_{33}H_{45}FeN_2O_{12}$ $\{[Fe(TEA)_2](C_6H_5CO_2)_3\}$	55.24	6.32	3.90
3	135	62.90	6.03	1.28	$C_{44}H_{50}FeNO_{10}$ $\{[Fe(TEA)(C_9H_7O_2)_3](C_9H_8O_2)(EtOH)\}$	62.86	5.99	1.67

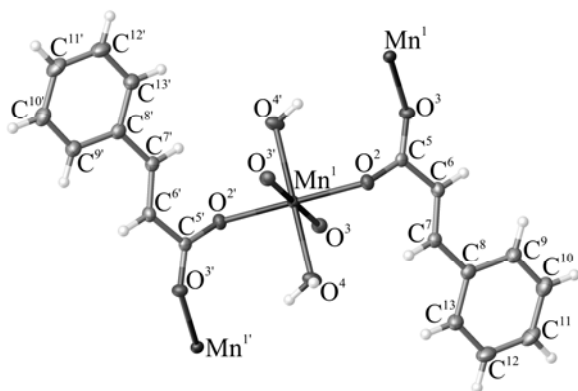
Таблица 2. Данные ИК спектроскопии комплексов **1–3**

Комплекс	$\nu, \text{см}^{-1}$				
	ОН	CH ₂ , CH	C _{Ar}	C=C	COO
1	3460, 3350, 3250	3060, 3020, 2920	1580, 1450	1640	1540, 1420
2	3350, 3150	3070, 2970, 2930, 2900, 2830	1600, 1490, 1460	–	1550, 1410
3	3350, 3150	3080, 3020, 2940, 2900, 2830	1580, 1490, 1450	1680	1630, 1410

атомами марганца и карбоксилатными группами соседних циннамат-анионов. Таким образом, формируется слоистая структура, фрагмент которой представлен на рис. 2. Подобную слоистую структуру имеет и циннамат магния $[Mg(C_8H_7COO)_2(H_2O)_2]_n$, который был получен и охарактеризован в работе [11].

Методом комплексного термического анализа исследована термическая устойчивость циннамата марганца(II) в интервале температур 40–950°C. На кривой ТГ исследуемого образца можно выделить несколько заметных ступеней потерь массы. В интервале температур 81–137°C потеря массы

составляет 7.08%. На кривой ДСК наблюдается симметричный эндотермический эффект с максимумом при 111°C, связанный с удалением воды. Это подтверждается появлением пика ионного тока, соответствующему компоненту с 18 а. е. м. (H₂O). Активная стадия потерь массы начинается в интервале температур 281–360°C (37.08%). На кривой ДСК проявляются сильные экзотермические эффекты с максимумами при 323 и 347°C, одновременно выделяются вода и углекислый газ, о чем свидетельствуют сильные пики ионного тока с 18 и 44 а. е. м. В интервале температур 360–484°C потери массы составляют 20.42%, в продуктах разложения продолжает



активно выделяться вода и углекислый газ. На кривой ДСК появляется сильный экзотермический эффект с двумя максимумами при 381 и 394°C. В интервале температур от 484 до 950°C наблюдается увеличение массы (14.58%), которое, вероятно, связано с процессом окисления образующегося остатка.

Нагревание образца до 950°C приводит к образованию остатка коричневого цвета, вероятно, соответствующий оксиду марганца(III), разложение которого наступает после 940°C.

Таким образом, исследовано взаимодействие трис(2-гидроксиэтил)аминa с солями железа(III) и марганца(II), приводящее к образованию новых координационных соединений. Впервые установлена кристаллическая структура циннамата марганца(II) $[\text{Mn}(\text{C}_8\text{H}_7\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры в таблетках KBr получены на ИК Фурье-спектрометре Nicolet 8700 (Thermo Scientific). Элементный анализ выполнен на элементном C,H,N-анализаторе Euro EA3028-HT. Термический анализ выполнен на установке синхронного термического анализа STA 429 CD (NETZSCH) с использованием платина-платинородиевого держателя для образцов в интервале температур 40–950°C со скоростью нагрева 10 град/мин в динамической атмосфере воздуха (поток воздуха 50 см³/мин). Для анализа продуктов разложения использован квадрупольный масс-спектрометр QMS 403 C (NETZSCH), позволяющий анализировать продукты термического разложения в интервале от 1 до 121 атомно-зарядных единиц. Перед и после анализа исследуемый образец фотографировали с помощью микроскопа типа МПБ-2 при 24-кратном увеличении. Температуры плавления комплексов определены на приборе для определения точки плавления SMP10.

Комплекс 1. К 0.40 г (1.2 ммоль) циннамата марганца(II) добавляли 20 мл спиртового раствора (изопропанол–метанол, 1:1) трис(2-гидроксиэтил)аминa (0.17 г, 1.2 моль) при постоянном перемешивании и нагревании. Полученную смесь кипятили в течение 1 ч до образования осадка коричневого цвета. Осадок отфильтровывали, фильтрат оставляли для кристаллизации при температуре –10°C. Спустя несколько суток

наблюдалось образование белого осадка, который отфильтровывали и сушили (т. пл. 190°C).

Комплекс 2 получали аналогично из 0.40 г (0.9 ммоль) бензоата железа(III) и 0.32 г трис(2-гидроксиэтил)аминa (1.8 ммоль), растворенного в 20 мл метанола. Осадок отфильтровывали, фильтрат ярко-желтого цвета оставляли при комнатной температуре для медленного упаривания растворителя. Спустя 1 неделю желтый осадок отфильтровывали и сушили (т. пл. 86°C).

Комплекс 3. К 0.40 г (1.5 ммоль) хлорида железа(III) был добавляли 20 мл водно-этанольного раствора (1:4) трис(2-гидроксиэтил)аминa (0.22 г, 1.5 ммоль) при постоянном перемешивании и нагревании. Спустя 1 ч к реакционной смеси при постоянном перемешивании добавляли 10 мл водно-этанольного раствора коричной кислоты (0.44 г, 3.0 ммоль). Полученную смесь нагревали при постоянном перемешивании в течение 1 ч. После окончания реакции раствор оставляли при комнатной температуре для медленного упаривания растворителя. Продукт реакции – порошок ярко-оранжевого цвета с т. пл. 135°C.

Циннамат марганца(II). К водному раствору (500 мл), содержащему 4.23 г коричной кислоты (0.0286 моль) и 1.60 г гидроксида калия (0.0286 моль), добавляли при постоянном перемешивании и нагревании водный раствор 3.45 г (0.0143 моль) $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Сразу после смешения реагентов наблюдалось образование осадка желтого цвета. Окончание реакции устанавливали по прекращению выпадения осадка. Полученный циннамат марганца(II) отфильтровывали и тщательно промывали дистиллированной водой. Выход 4.60 г (92%), желто-зеленые кристаллы. Кристаллы для исследования методом РСА были выделены из горячего раствора этилового спирта и трис(2-гидроксиэтил)аминa медленным упариванием растворителя при комнатной температуре.

Бензоат железа(III) получали аналогично, используя 4.36 г (0.0357 моль) бензойной кислоты, 2.00 г (0.0357 моль) гидроксида калия и 3.22 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Выход 4.26 г (85%), светло-коричневый порошок.

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов циннамата марганца(II) выполнен на дифрактометре Supernova (Agilent Technologies, Oxford Diffraction) с использованием CuK_α -излучения при 293 К. Структура была решена прямым методом и

уточнена с помощью программы SHELX [12], которая входит в программный пакет OLEX2 [13]. Атомы водорода рассчитаны исходя из геометрии и уточнены по модели *наездника*. Все расчеты выполнены с помощью программного комплекса CrysAlisPro [14].

Кристаллы циннамата марганца(II) моноклинные, $C_{18}H_{18}MnO_6$, $M = 385.26$ г/моль, пространственная группа $C2/c$, $Z = 4$, $a = 36.8008(6)$ Å, $b = 6.43670(10)$ Å, $c = 7.37390(10)$ Å, $\beta = 92.210(2)^\circ$, $V = 1745.40(5)$ Å³, $d = 1.466$ г/см³, $\mu = 6.429$ мм⁻¹, измерено 8329 отражений, в пределах θ от 2.40 до 71.67° из них 1692 независимых и 1630 наблюдаемых [$I \geq 2\sigma(I)$], 116 параметров уточнения, GOF 1.109, $R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$ 0.0295, $R_{all} = 0.0302$, $wR_2 = 0.0870$, максимальная остаточная электронная плотность 0.99 (–0.68) е/Å³. Кристаллографические данные депонированы в Кембриджский банк рентгеноструктурных данных (CCDC 1871690).

Работа выполнена с использованием оборудования ресурсных центров Санкт-Петербургского государственного университета «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Методы анализа состава вещества».

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-33-00216 мол_а).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воронков М.Г., Барышок В.П. // Вестн. РАН. 2010. Т. 80. № 11. С. 985; Voronkov M.G., Baryshok V.P. // Herald Russ. Acad. Sci. 2010. Vol. 80. N 6. P. 514. doi 10.1134/S1019331610060079
2. Воронков М.Г., Расулов М.М. // Хим.-фарм. ж. 2007. Т. 41. № 1. С. 3; Voronkov M.G., Rasulov M.M. // Pharm. Chem. J. 2007. Vol. 41. N 1. P. 1. doi 10.1007/s11094-007-0001-x
3. Колесникова О.П., Мирскова А.Н., Адамович С.Н., Кузнецова Г.А., Кудаева О.Т., Гольдина И.А., Сафронова И.В., Мирсков Р.Г., Гайдуль К.В., Воронков М.Г. // Бюл. СО РАМН. 2009. Т. 29. № 6. С. 73.
4. Кондратенко Ю.А., Кочина Т.А., Фундаменский В.С., Власов Ю.Г. // ЖОХ. 2015. Т. 85. № 12. С. 1978; Kondratenko Yu.A., Kochina T.A., Fundamensky V.S., Vlasov Yu.G. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85. N 12. P. 2710. doi 10.1134/S1070363215120075
5. Fundamensky V.S., Kochina T.A., Kondratenko Y.A., Zolotarev A.A., Vlasov Yu.G., Ignatyev I.S. // J. Mol. Liq. 2017. Vol. 230. P. 113. doi 10.1016/j.molliq.2016.12.111
6. Kondratenko Y., Fundamensky V., Ignatyev I., Zolotarev A., Kochina T., Ugolkov V. // Polyhedron. 2017. Vol. 130. P. 176. doi 10.1016/j.poly.2017.04.022
7. Haukka M., Kirillov A. M., Kopylovich M. N., Pombeiro J.L. // Acta Crystallogr. 2005. Vol. 61. N 12. P. 2746. doi 10.1107/S1600536805039127
8. Ignatyev I., Kondratenko Y., Fundamensky V., Kochina T. // Trans. Met. Chem. 2018. Vol. 43. P. 127. doi 10.1007/s11243-017-0199-8
9. Topcu Y., Andac O., Yilmaz V. T., Harrison W. // J. Mol. Struct. 2002. Vol. 610. P. 99. doi 10.1016/S0022-2860(02)00014-5
10. Andruh M., Hübner K., Noltemeyer M., Roesky H.B. // Z. Naturforsch (B). 1993. Vol. 48. N 5. P. 591. doi 10.1515/znb-1993-0508
11. Puszyńska-Tuszkano M., Zierkiewicz W., Grabowski T., Daszkiewicz M., Maciejewska G., Adach A., Kucharska-Ziembicka K., Wietrzyk J., Filip-Psurska B., Cieslak-Golonka M. // J. Mol. Struct. 2017. Vol. 1134. P. 199. doi 10.1016/j.molstruc.2016.12.054
12. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. (A). 2008. Vol. 64. P. 112. doi 10.1107/S0108767307043930
13. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. // J. Appl. Cryst. 2009. Vol. 42. P. 339. doi 10.1107/S0021889808042726
14. Agilent Technologies. CrysAlisPro. Version 1.171.36.20 release 27-06-2012.

Reaction of Tris(2-hydroxyethyl)amine with Iron(III) and Manganese(II) Salts

Yu. A. Kondratenko^{a,*}, A. A. Borisova^{a,b}, V.L. Ugolkov^a, V. S. Fundamensky^{a,b}, and T. A. Kochina^a

^a Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry, Russian Academy of Sciences,
nab. Makarova 2, St. Petersburg, 199034 Russia

*e-mail: kondratenko.iulia@yandex.ru

^b St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint-Petersburg, Russia

Received on October 25, 2018; revised October 25, 2018; accepted October 30, 2018

The reaction of tris(2-hydroxyethyl)amine with Fe(III) and Mn(II) carboxylates was studied for the first time. The complexes formation was confirmed by the IR spectroscopy and elemental analysis data. Crystal structure of manganese cinnamate(II) was established and its thermal stability was studied.

Keywords: transition metals, complexes, tris(2-hydroxyethyl)amine, crystal structure, thermal stability