

Изследване на комплексобразуването на третични амини с йони на преходни метали

Севдалина Турманова, Емилия Иванова, Красимир Василев, Виктория Трифонова

Study of complex formation of tertiary amines with transition metal ions: The metal complexes were synthesized on the basis of the *N,N*-Dimethylbutylamine, *N,N*-Dimethylbenzylamine and *N,N*-Dimethyldodecylamine. The formation of the complexes was carried out in solutions of the following salts: $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. The complexes have been studied with methods of IR spectroscopy and differential thermal analysis. The study of the complexes by IR spectroscopy provides possibilities to suggest the probable co-ordination structure of the compounds.

The present paper studies the synthesis of complexes of tertiary amines model compounds as precursors for subsequent research on complexation with polymers containing similar functional groups.

Key words: *N,N*-Dimethylbutylamine, *N,N*-Dimethylbenzylamine, *N,N*-Dimethyldodecylamine, complexes, transition metal ions.

ВЪВЕДЕНИЕ

Изследването на комплекси на индивидуални носители с подходящи функционални групи и йони на преходни метали представлява интерес за използването им като прекурсори при получаване на комплекси на полимери, съдържащи аналогични функционални групи. Откриването на нови перспективи за използването на комплексите в биомедицината и органичния синтез определя повишения интерес към този тип изследвания и разширява възможностите за използване на новосинтезираните материали. Изучаването на структурните особености на йонните фази в комплексите, оценката на антимикробната активност, електронното състояние и магнитна структурата на комплексите и състоянията преди и след химичните реакции са изследвани в редица публикации [1–6]. Реакциите на координиране на лигандата с метален йон и образуването на нови структури на комплексите с йони на преходни метали са изучени основно със спектрални методи [1, 2]. Тъй като комплексите са много често аморфни, те са оценявани главно чрез рентгеноструктурен анализ [3]. Grabchev и съавт. изследват комплекси на дендримери с Cu^{2+} и Zn^{2+} с ИЧ и Раманова спектроскопия. Резултатите показват, че получените комплекси могат да намерят приложение при разработването на нови антимикробни препарати за контролиране на разпространението на инфекции, причинени от *Acinetobacter*, *Micrococcus* и *Candida* видове. Авторите доказват, че природата на йона не оказва влияние върху микробиологичната активност на комплексите, което позволява прогнозиране на нови антимикробни препарати за контрол и разпространение на инфекции [1, 2]. Комплекси на *N*-Хидроксиетил-*N*-бензимидазолметилетил-диаминооцетна киселина с група от 12 метала, вкл. и ванадий са синтезирани, като е изследвана структурата и биоактивността [3]. Структурата на комплекси с Zn^{2+} , Hg^{2+} и V^{4+} е определена чрез рентгеноструктурен анализ, като във всички наблюдавани случаи е установена нарушена октаедрична симетрия. Демонстрирано е инхибиране на протеин тирозин фосфатаза 1В от V^{4+} комплекс. Цитотоксичността на V^{4+} комплекси е тествана *in vitro* срещу клетъчни линии от белодробен карцином [3]. Биологична оценка на мононуклеарни Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и Pd^{2+} комплекси с нови N_2O_2 Шифови бази като лиганди е описана в работа [5]. Комплексите са изучени с ИЧ и масспектроскопия, ЯМР, елементен и термичен анализ. Авторите на това проучване съобщават за мощно антибактериално действие срещу *B. subtilis*, *S. Aureus* на Pd^{2+} комплекси, а също и добра активност на останалите комплекси към всички изследвани щамове, сравними с действието на стандартните лекарства стрептомицин и ампицилин [5]. Aurora Reiss и сътр. изследват структурата и антибактериалните свойства на комплекси на Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и Hg^{2+} с нова

Шифова база N-(2-фуранилметил)-3-аминодобензофуран [6]. Структурата на всички комплекси е охарактеризирана със спектроскопски методи - ИЧ, УВ, $^1\text{H-NMR}$, термогравиметричен и елементен анализ. Според тези данни, авторите предлагат октаедрична геометрия за Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} комплекси и тетраедрична геометрия на Zn^{2+} , Cd^{2+} и Hg^{2+} комплекси. Антибактериалната активност на лиганда и неговите комплекси е тествана срещу избрани бактерии, като е установено, че антимикробната активност на комплексите е по-висока от тази на свободния лиганд.

Получени и охарактеризирани са комплекси на йони на преходни метали с аминокиселини [7], глутатион [8], поли-4-винилпиридин [9], поли(пропиленмин), дендримери [10], (2-N,N-диметиламиноетил)метакрилат [11] и хибриден съполимер [12]. Комплексните съединения са изследвани като катализатори за окисление на алкени с органични хидроперокси. Доказано е, че природата на йона на преходния метал оказва влияние върху каталитичната активност.

Настоящата работа разглежда комплексобразуването на третични амини с йони на преходни метали като прекурсор за получаване и изследване на комплекси на полимери, съдържащи аналогични функционални групи за потенциалните им приложения в медицината и органичния синтез.

ЕКСПЕРИМЕНТ

Използвани материали и реактиви

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, HNO_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Fluka, Switzerland), N,N-Диметилбутиламин (ДМБА), N,N-Диметилбензиламин (ДМБЕА), N,N-Диметилдодециламин (ДМДДА), NaOH (Sigma-Aldrich, USA).

Комплексообразуване

- Получаване на комплекси на N,N-Диметилбензиламин, N,N-Диметилдодециламин, N,N-Диметилбутиламин с Mo йони във водни разтвори

Към 20 mL бидестилирана H_2O се прибавят 1.2 g от $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4.96×10^{-3} M) и разтворът се подкислява с разредена HNO_3 до pH 2.0 – 2.2.

Към 20 mL бидестилирана H_2O се прибавят 1.0 g N,N-Диметилбутиламин (1.38 mL, 9.92×10^{-3} M) и разтворът се подкислява до pH 2.0 – 2.2. Двата разтвора се смесват при интензивно разбъркване при стайна температура. Получената утайка се филтрува и промива с бидестилирана H_2O до неутрална реакция. Суши се под вакуум до постоянно тегло. По подобен начин са получени молибденовите комплекси с N,N-Диметилбензиламин и N,N-Диметилдодециламин.

- Получаване на комплекси на N,N-Диметилбутиламин с йони на преходни метали във водни разтвори

Комплексите на $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (3.95×10^{-3} M), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (4.2×10^{-3} M), $\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5.31×10^{-3} M) и $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (7.43×10^{-3} M) са получени по подобен начин, както молибденовите, но без подкисляване. Комплексите са получени при съотношение метал : лиганд 1:2.

Методи за анализ

- Инфрачервена спектроскопия

Инфрачервените спектри на образците са регистрирани във вид на таблетки от KBr на спектрофотометър Bruker (Germany), FT-IR Tensor-27, в интервала $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$.

- Диференциалнотермичен анализ

Термичните криви (ТГ, ДТГ, ДСК) са регистрирани на апарат STA 449 F3 Jupiter (Netzsch), Germany при следните условия: температурен интервал $30 - 400 \text{ }^\circ\text{C}$, скорост на нагряване 10.0 K min^{-1} ; начална маса на пробата $7.0 \pm 0.5 \text{ mg}$, поток от въздух 20 mL min^{-1} и корундов тигел.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Получени са комплекси на основа азотсъдържащи моделни съединения – третични амини, чрез комплексване с йони на преходни метали от водни разтвори. Формирането на координационната структура на металните комплекси се извършва при комплексообразуване на азотсъдържащи лиганди с метален йон при реагирането на индивидуалните съединения, съдържащи азотни атоми във функционалните си групи. Направен е опит за оценка на структурата на образуваните комплексни съединения с инфрачервена спектроскопия. Резултатите са показани на таблица 1 и фигура 1.

В табл.1 са представени ИЧ–спектри на третичните амини преди и след комплексообразуване с молибденилните катиони.

Таблица 1. ИЧ-спектри на третични амини преди и след комплексообразуване с молибденилни катиони

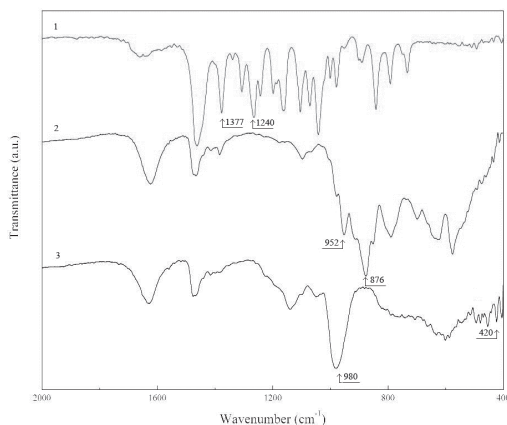
Комплекси	ν (CH ₂)	δ (CH ₂)	ν_{As} (CH ₃)	ν (CH ₃)	ν (C-N)	ν (C=C)	δ (CH _{Ar})	ν (Mo-N)
ДМБА	2814	1642	2861	2957	1377	-	-	-
ДМБА+ MoO ₂ ²⁺	-	-	-	-	1384	-	-	952, 876 414
ДМДДА	2810	1640	2800	2963	1384	-	-	-
ДМДДА+ MoO ₂ ²⁺	-	-	-	-	-	-	-	943,878, 435
ДМБЕА	-	-	-	2960	1240	1632	844, 702	-
ДМБЕА+ MoO ₂ ²⁺	-	-	-	-	-	-	-	949,913, 407

Абсорбционните ивици при 2799–2860 cm⁻¹ и при 2957–2963 cm⁻¹ са характерни за асиметрични и симетрични валентни колебания за метиловите групи и са индикация за присъствие на водороден атом свързан с sp³ въглероден атом (C–H). Ивиците при 2810–2814 cm⁻¹ и 1640–1642 cm⁻¹ могат да се отнесат съответно за симетрични и деформационни трептения на метиленовите групи от въглеродородната верига. Характерните ивици за C–N връзките в третични амини се регистрират съответно при 1377–1384 и 1240 cm⁻¹ [1, 2, 4]. Третичният амин с ароматна структура се характеризира със симетрични трептения на C=C връзките на бензеновото ядро и при 844–702 cm⁻¹, отговорни за извънравнинните деформационни трептения на C–H връзката от ароматното ядро.

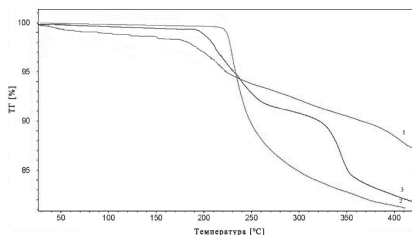
На фиг. 1 са представени спектрите на *N,N*-Диметилбутиламин преди (1) и след комплексообразуване с молибденилни (2) и ванадилни катиони (3). Ивиците при 876 и 952 cm⁻¹ са характерни за Mo=O връзки [10,13,14]. Наблюдава се и слабо интензивна ивица при 414 cm⁻¹, която може да бъде отнесена за трептенето на Mo–N връзки. При комплексите с ванадилни йони (3) се появява интензивна ивица при 980 cm⁻¹, отнасяща се за V=O връзките. Наблюдава се също и слабо интензивна ивица при 420 cm⁻¹, отговорна за V–N връзка [15, 16].

За останалите комплекси на *N,N*-Диметилбутил амин със солите на Cu²⁺, Co²⁺ и Fe²⁺ в ИЧ–спектри се наблюдават ивици съответно при 458, 492, 443 cm⁻¹. Те характеризират Me–N връзки [3, 5, 6].

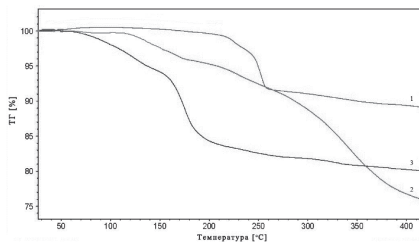
Термичното поведение на комплексите е изследвано с диференциален термичен анализ. За тази цел са регистрирани съответните ТГ, ДТГ, и ДТА криви при температурен интервал 30–400 °С. Получените криви на термично разлагане на избрани комплекси при скорост на нагряване 10.0 K min⁻¹ са показани на фиг. 2, 3, 4 и 5. Данните от ДТА–анализа на комплексите на третичните амини с MoO₂²⁺ показват добра термична стабилност до температури 180°С.



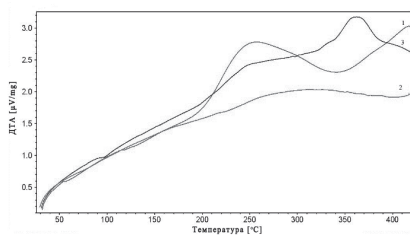
Фиг. 1. ИЧ спектри на *N,N*-Диметилбутиламин преди (1) и след комплексобразуване с молибденилни (2) и ванадилни катиони (3).



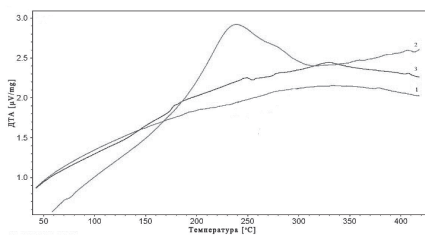
Фиг. 2. TG криви на комплекси на MoO_2^{2+} с *N,N*-Диметилбутиламин (1), *N,N*-Диметилбензиламин (2), *N,N*-Диметилдодециламин (3).



Фиг. 3. TG криви на комплекси на *N,N*-Диметилбутиламин с Cu^{2+} (1), VO^{2+} (2) и Co^{2+} (3).



Фиг. 4. ДТА криви на комплекси на *N,N*-Диметилбутиламин – MoO_2^{2+} (1), *N,N*-Диметилбензиламин – MoO_2^{2+} (2), *N,N*-Диметилдодециламин – MoO_2^{2+} (3).



Фиг. 5. ДТА криви на комплекси на *N,N*-Диметилбутиламин с Cu^{2+} (1), VO^{2+} (2) и Co^{2+} (3).

При температури над 180°C се наблюдават значителни промени в хода на кривите. Сравнителният анализ на ТГ и ДТГ кривите на комплексите с *N,N*-Диметилбутиламин и *N,N*-Диметилдодециламин свидетелства за многостепенен

механизъм на термична деструкция, докато загубата на маса при тези на основа *N,N*-Диметилбензиламин протича едностадийно. ТГ кривите на комплекси на *N,N*-Диметилбутиламин с Cu^{2+} – (1) VO^{2+} – (2) Co^{2+} – (3) показват аналогично поведение в изследвания интервал 30–400°C. Най-добра термостабилност показват комплексите с Cu^{2+} – до 215°C, последвани от Co^{2+} – до 120°C и VO^{2+} – до 80°C. В ДТА кривите на всички изследвани комплекси се наблюдават ясно изразени екзо ефекти с различни температури на пика, свързани със загубата на маса, които добре корелират с температурите на максималната скорост на разлагане в съответните ДТГ криви.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получени са комплекси на третични амини *N,N*-Диметилбензиламин, *N,N*-Диметилдодециламин, *N,N*-Диметилбутиламин чрез комплексообразуване от водни разтвори на соли на $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Установено е, че включването на металните йони зависи от природата на йона и лигандата на комплексообразувателя. Проведените ИЧ изследвания доказват получаването на комплексите. Синтезираните комплекси притежават добра термична стабилност в интервала 30–180°C и могат да намерят приложение в различни температурнозависими процеси и като катализатори в органичния синтез.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Grabchev I., Is. Boyaci, U. Tamer, Iv. Petkov, Zn (II) and Cu (II) Halide Complexes of Poly(propylene amine) Dendrimer Analysed by Infrared and Raman Spectroscopies, International Journal of Inorganic Chemistry, 2013, Article ID 895956, 6 pages <http://dx.doi.org/10.1155/2013/895956>.
- [2] Staneva D., E. Vasileva-Tonkova, M. Makki, T. Sobahi, R. Abdfl-Rahman, Is Boyaci, A. Asiri, I. Grabchev, Synthesis and spectral characterization of a new PPA dendrimer modified with 4-bromo-1,8-naphthalimide and *in vitro* antimicrobial activity of its Cu(II) and Zn(II) metal complexes, Tetrahedron, 2015, 71, 1080-1087.
- [3] Habala L., C. Bartel, G. Giester, M. Jakupec, B. Keppler, A. Rompel, Complexes of *N*-hydroxyethyl-*N*-benzimidazolylmethyl ethylenediaminediacetic acid with group 12 metals and vanadium-Synthesis, structure and bioactivity of the vanadium complex, Journal of Inorganic Biochemistry, 2015, 147, 147-152.
- [4] Colorado-Peralta R., M. Sanchez-Vazquez, I. Hernández-Ahuactzi, S. Sánchez-Ruiz, R. Contreras, A. Flores-Parra, S. Castillo-Blum, Structural study of molybdenum (VI) complexes containing bidentate ligands: Synthesis, characterization and DFT calculations, Polyhedron, 2012, 48, 72-79.
- [5] Budige G., M. Puchakayala, S. Kongara, A. Hu, R. Vadde, Synthesis, Characterization and Biological Evaluation of Mononuclear Co(II), Ni(II), Cu(II) and Pd(II) Complexes with New N_2O_2 Schiff Base Ligands, Chemical and Pharmaceutical Bulletin, 2011, 59/2, 166-171.
- [6] Reiss A., St. Florea, T. Căproiu, N. Stănică, Synthesis, characterization, and antibacterial activity of some transition metals with the Schiff base *N*-(2-furanylmethylene)-3-aminodibenzofuran, Turkish Journal of Chemistry, 2009, 33, 775–783, doi:10.3906/kim-0807-31.
- [7] Vassilev Kr., S. Turmanova, E. Ivanova, V. Trifonova, Catalytic activity of amino acid-metal complexes in Oxidation reaction, Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology, 2013, 4, 28-36.
- [8] Dimitrova M., S. Turmanova, Kr. Vassilev, Complexes of glutathione with heavy metals as catalysts for oxidation, Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2010, 99, 69-78.
- [9] Turmanova S., Kr. Vassilev, S. Boneva, Preparation, structure and properties of metal-copolymer complexes of poly-4-vinilpyridine radiation-grafted out polymer films,

Reactive and Functional Polymers, 2008, 68, 759-767.

[10] Vassilev Kr., S. Turmanova, M. Dimitrova, S. Boneva, Poly(propylene imine) dendrimer coplexes as catalysts for oxidation of alkenes, European Polymer Journal, 2009, 45, 2269-2278.

[11] Vassilev Kr., S. Turmanova, Complexes of poly(2-N,N- dimethylamino-ethyl)metacrylate with hev y metals. I. Preparation and properties, Polymer Bulletin, 2008, 60, 243-250.

[12] Turmanova S., Iv. Dimitrov, E. Ivanova, Kr.Vassilev, Complexes of hybrid copolymers with heavy metals: preparation, properties and application as catalysts for oxidation, Polymer Bulletin, 2015, 72/6, 1301-1317.

[13]. Griffith W., T. Wickins, Raman studies on species in aqueous solutions. Part II. Oxy-species of metals of Groups VIA, VA, and IVA, Journal of the Chemical Society A, 1967, 4, 675-679.

[14] Sherrington D., S. Simpson ,Polymer-supported Mo alkene epoxidation catalysts, Reactive Polymers, 1993,19, 13-25

[15] Clark R., D. Brown, The Chemistry of Vanadium, Niobium and Tantalum. Pergamon Press. Elmsford, New York., 1973, p 20

[16] Kuska H., P. Yang., Effects of substituents on the spectroscopic properties of tetradentate ligand-oxovanadium(IV) complexes, Inorganic Chemistry ,1977,16/8, 1938-1941.

За контакти:

Доц. д-р Севдалина Турманова, Катедра “Технология на материалите и материалознание”, Университет „Проф. д-р Асен Златаров” – гр. Бургас, e-mail: sturmanova@btu.bg

Проф. д-р Красимир Василев, Катедра “Биотехнология”, Университет „Проф. д-р Асен Златаров” – гр. Бургас, e-mail: kvasilev@btu.bg

Д-р инж. Емилия Иванова, Катедра “Технология на материалите и материалознание”, Университет „Проф. д-р Асен Златаров” – гр. Бургас, e-mail: e.d.ivanova@abv.bg

Докладът е рецензиран