

УДК 547.823

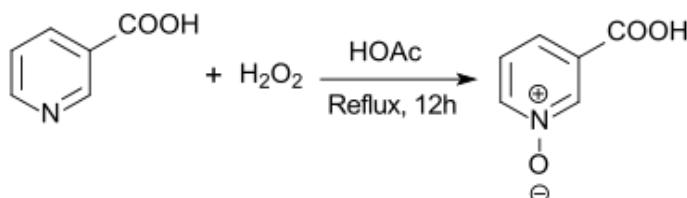
ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДИК ПОЛУЧЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ N-ОКСИДА НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ В КАЧЕСТВЕ ЛИГАНДА

Тимофеева Е.Э., аспирант гр. XНа-201, II курс,
Научный руководитель: Котельникова Т.С., к.н., доцент
Кузбасский государственный технический университет
имени Т.Ф. Горбачева
г. Кемерово

Никотиновая, изоникотиновая кислоты и их N-оксиды являются подходящими лигандами для получения кристаллических комплексов с металлами. Изучены комплексы двухвалентных 3d-металлов (Fe, Co, Ni, Cu) с N-оксидом никотиновой кислоты (N-OHK), синтезированные по методике, основанной на получении N-оксида никотината аммония путем растворения N-OHK в воде и добавлении водного аммиака при нагревании и перемешивании, удалении избытка аммиака нагреванием раствора в течение 2-3 часов на водяной бане и добавлении растворенной в воде соли соответствующего металла; осажденные из холодной реакционной смеси кристаллы отделяли, промывали водой и сушили на воздухе [1]. Синтезированы и изучены координационные каркасы свинца (II), полученные при взаимодействии нитрата свинца (II) с N-оксидом никотиновой кислоты или N-оксидом изоникотиновой кислоты в воде при автоклавировании при 150 °C в течение 72 часов [2]. В работе [3] кристаллический комплекс хлорида меди (II) с N-OHK получали из этанольного раствора кипячением его в течение 2-3 часов и подкислением прозрачного раствора 2 M HCl. Координационные кристаллические соединения серебра (I) с N-оксидом изоникотиновой кислоты синтезированы смешением в равных объемах водного раствора этого оксида с эквимолярным раствором AgClO₄ или AgBF₄ в метаноле при интенсивном перемешивании в течение 30 минут [4].

Цель работы – освоение методов получения кристаллических комплексных соединений редкоземельных металлов с использованием N-оксида никотиновой кислоты в качестве лиганда.

N-оксид никотиновой кислоты синтезировали из никотиновой кислоты и 30%-й перекиси водорода в ледяной уксусной кислоте путем нагревания до 90 °C в течение 3 часов [5]. Реакция дает конечный продукт с выходом 70-80%.



N-оксид никотиновой кислоты(1-оксид 3-пиридинкарбоновой кислоты) представляет собой твердое вещество бежевого цвета, которое кристаллизуется в виде чистого вещества с желтоватыми или белыми иглами с молярной массой 139,11 г/моль и температурой плавления 249–254 °C с разложением (при быстром нагревании); препарат начинает окрашиваться в бурый цвет приблизительно при температуре 239–243 °C. Соединение легко растворяется в горячей воде, метаноле, этаноле, ледяной уксусной кислоте, нерастворимо в неполярных растворителях (петролейный эфир, хлороформ). Также он не растворим в ацетонитриле, диметилформамиде, частично растворим в диметилсульфоксида.

Методика получения координационного соединения N-оксида никотиновой кислоты (N-OHK) с Nd(NO₃)₃ · 6H₂O. Синтез нового координационного соединения Nd(NO₃)₃ · 6H₂O с N-OHK осуществляли при мольном соотношении 1:3 согласно [3]. Навеску массой 0,3475 г N-OHK и Nd(NO₃)₃ · 6H₂O массой 0,3637 г поместили в круглодонную колбу в 50 мл этилового спирта и нагревали с обратным холодильником. После закипания наблюдалось полное растворение смеси, раствор стал прозрачным фиолетового цвета. Кипячение продолжали 15 минут, далее выпал кристаллический осадок фиолетового цвета. Полученный раствор из колбы перелили в две фарфоровые чашки. Раствор 1 оставили без изменений, слегка мутноватый. Для подавления гидролиза к раствору 2 добавили несколько капель 2M раствора HCl. После охлаждения до комнатной температуры осадки 1 и 2 отфильтровали. Фильтрат с осадка 1 белого цвета и мутноват. Фильтрат с осадка 2 прозрачный, светло-фиолетового цвета. Отфильтрованные осадки сушили на воздухе при комнатной температуре. Затем полученные кристаллы промывали горячим спиртом несколько раз для очищения комплекса от N-OHK. ИК-спектр полученного кристаллического соединения приведен на рис. 1. Спектральный анализ проводился на ИК – Фурье-спектрометре Agilent Cary 630.

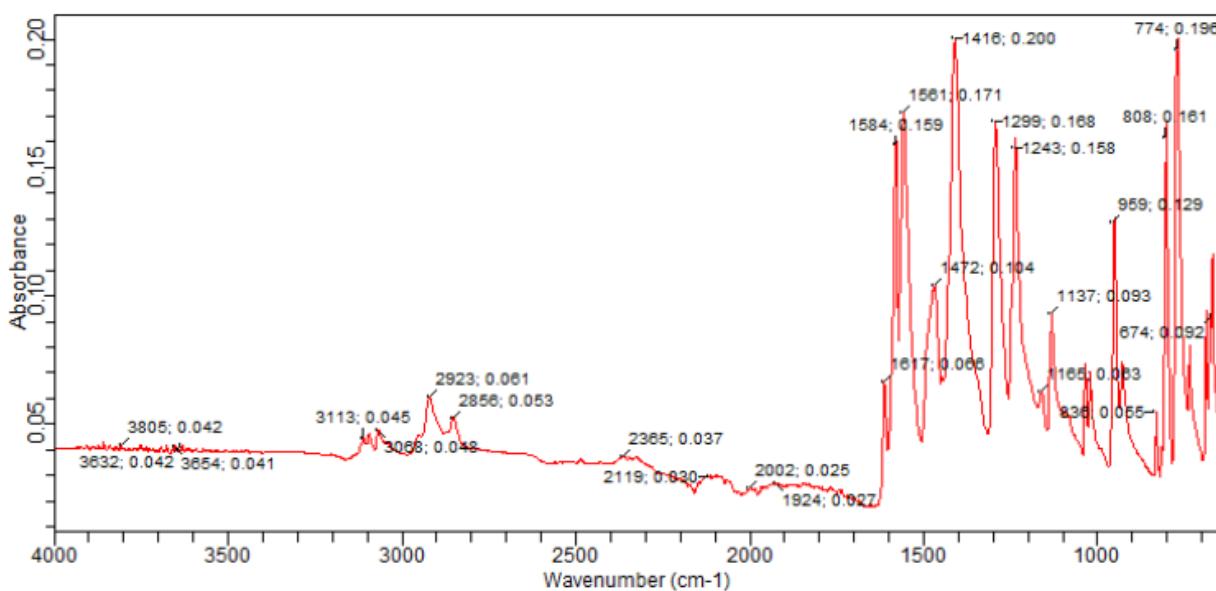


Рис. 1. ИК-спектр кристаллического продукта взаимодействия N-оксида никотиновой кислоты с Nd(NO₃)₃ · 6H₂O

По такой же самой методике проводили синтез при мольном соотношении соли $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ к N-ОНК 1:8. Увеличение избытка N-ОНК по отношению к соли не влияет на форму получаемых кристаллов и состав продукта.

Получение комплекса на основе хлорида гадолиния $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с N-ОНК. Синтез осуществляли двумя способами.

Способ I: Раствор соли $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,1 ммоль) воде смешивали с раствором N-ОНК (0,3 ммоль) в воде; общее pH 4. Смесь грели при перемешивании в течение 1 часа. После упаривания на воздухе при комнатной температуре выпадали бесцветные крупные игольчатые кристаллы, которые затем промывали холодной водой. Аналогично проводили синтез при мольном соотношении соли $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ к N-ОНК 1:6 и 1:8. Увеличение избытка N-ОНК по отношению к соли также не влияет на форму получаемых кристаллов и состав продукта.

Способ II: К суспензии 2,5 ммоль N-ОНК в 50 мл этанола добавляли раствор 0,8 ммоль соли $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 50 мл этанола. Смесь кипятили на воздушной бане с обратным холодильником в течение 2 часов. Раствор охлаждали и упаривали на воздухе при комнатной температуре в темноте. Выделившийся кристаллический осадок отмывали холодной водой от N-ОНК. Нерастворившийся осадок N-ОНК отфильтровали. Прозрачный фильтрат оставили при комнатной температуре на воздухе.

Синтезированные по способу I и II кристаллические соединения анализировали методом ИК-спектроскопии (рис. 2, 3).

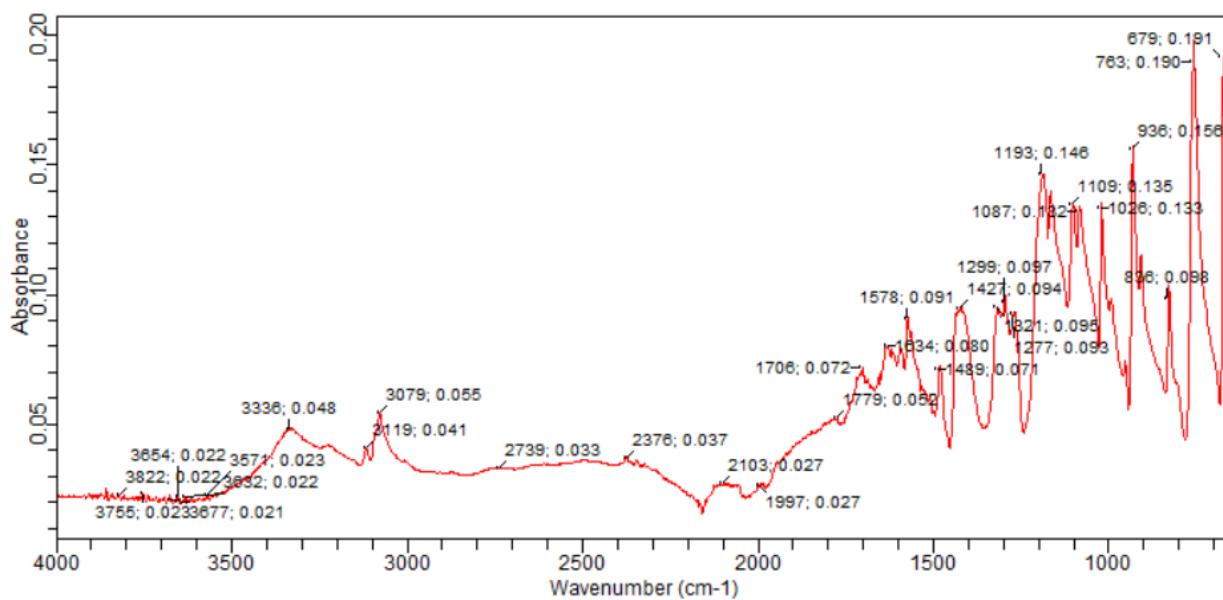


Рис. 2. ИК-спектр кристаллического продукта взаимодействия N-оксида никотиновой кислоты с $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в водной среде

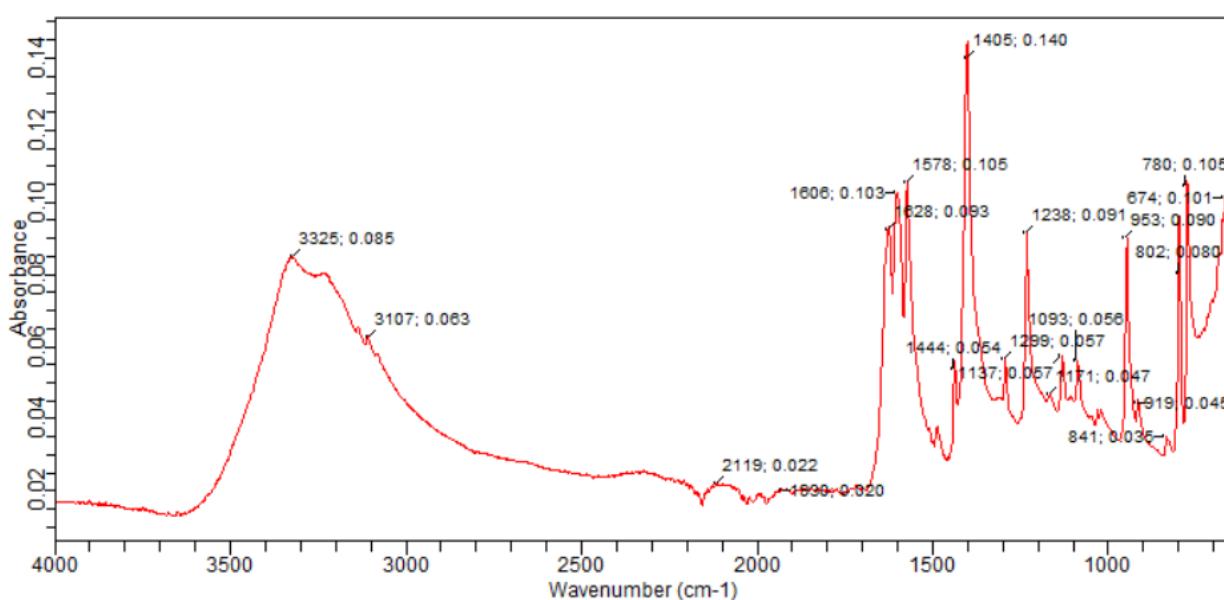


Рис. 3. ИК-спектр кристаллического продукта взаимодействия N-оксида никотиновой кислоты с $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в этаноле

Список литературы:

1. Knuutila, Hilkka. The Crystal and Molecular Structures of Tetraaqua-bis(nicotinato N-oxide)cobalt (II) and nikel (II) //Acta Chemica Scandinavica.– A. 37. – 1983.– P. 697–702.
2. Zhao, Y.H. A Series of Lead(II)-Organic Frameworks Basedon Pyridyl Carboxylate Acid N-Oxide Derivatives: Syntheses, StructuresandLuminescentProperties / Y.H. Zhao, H.B. Xu, Y.M. Fu, K. Z. Shao, S. Y. Yang, Z. M. Su, X. R. Hao, D. X. Zhu, E. B. Wang // Crystal Growth&Design. – 2008. – Vol. 8, No. 10. – P. 3566–3576.
3. Knuutila, Hilkka. Synthesis and X-Ray Crystal Structure of Dichloro-bis(nicotinic acid N-oxide)copper (II) //Acta Chemica Scandinavica. – A. 37.– 1983. – P. 765–769.
4. Du, M. Unusual anion effect on the direction of three-dimensional (3-D) channel-like silver (I) coordination frameworks with isonicotinic acid N-oxide / M. Du, C. P. Li, J.H. Guo // CrystEngComm.– 2009.– Vol. 11. – P. 1536–1540.
5. Тимофеева, Е.Э. Синтез органических лигандов для разнолигандных комплексов / Е.Э. Тимофеева, Г.Г. Боркина // Россия молодая: Сборник материалов XIII Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых с международным участием / ФГБОУ ВО «Кузбас. гос. техн. ун-т им. Т. Ф. Горбачева». – Кемерово, 2021. – ISBN 978-5-00137-232-5.