

PRIRODA KOMPLEKSA MAGNEZIJUMA I CINKA
SA 1, 4, 5, 8-TETRAHIDROKSIANTRAHINONOM

M. Cakić i B. Šoptrajanov

Tehnološki fakultet, Leskovac i Hemijski institut,
PMF, Univerzitet "Kiril i Metodij", Skopje

UVOD

Slično drugim hinonskim jedinjenjima koja sadrže hidrksilnu grupu (grupe) u α -položaju u odnosu na karbonilnu grupu, 1, 4, 5, 8-tetrahidroksiantrahinon (1, 4, 5, 8-THA) kao polifunkcionalni ligant može sa metalnim katjonima da gradi jedinjenja sa različitom stehiometrijom (v. sl. 1).

Izuzimajući naš rad /1/ o ovom tipu kompleksa odsustvuju, koliko je to nama poznato, bilo kakvi literaturni podaci. Imajući u vidu naš interes za ispitivanje kompleksa mono- i polihidroksilnih derivata antrahinona i naftahinona, pokušali smo da sintetiziramo komplekse magnezijuma i cinka sa 1, 4, 5, 8-THA na način na koji se dobijaju kompleksi drugih metalnih katjona sa mono- i polihidroksilnim derivatima antrahinona i naftahinona /1/.

Što se strukture ovih jedinjenja tiče, postoje dve granične mogućnosti: jedna da su to jonski građena jedinjenja i druga da su, slično helatima β -diketona, helati. Kod β -diketonata postoji, kao što je poznato, simetrična raspodela elektronske gustine koja dovodi do praktično potpunog iz-

jednačavanja dužina i prema tome i reda CC, CO i MO veza /2-5/. Zbog toga smo ovim ispitivanjem želeli da dodjemo do konkretnih podataka o strukturi ovih jedinjenja, pre svega o odnosu metala i liganda, o prirodi eventualno obrazovanih helatnih prstenova, načinu vezivanja metala i broju i načinu vezivanja molekula vode koji mogu dopunjavati koordinacionu sferu metala ili imati neku drugu strukturnu ulogu.

EKSPERIMENTALNI DEO

Kompleksi su sintetizirani na sledeći način: 0,001 mol 1, 4, 5, 8-THA se, uz refluksiranje, rastvara u 50 cm³ methyl cellosolve a potom mu se dodaje 0,001 mol odgovarajućeg metalnog acetata. Refluksira se oko 4 sata, potom se rastvor hladi a talog odvaja filtriranjem. Talog se prvo ispira toplim metanolom a potom toplim methyl cellosolve i suši na 110°C. Dobijaju se hidratna jedinjenja koja su higroskopna i praktično nerastvorljiva. Deuterirani analozi hidratnih jedinjenja su dobijena na tzv. hidrotermalni način, tj. stajanjem hidratnih kompleksa u D₂O u zatopljenim ampulama na 80°C u toku 30 dana.

Elementarna analiza je radjena na Hemijskom institutu u Skoplju a ispitivanje kompleksa primenom metode Job-a /6/ na Shimadzu UV-190 spektrofotometru. Infracrveni spektri su snimani na infracrvenom spektrofotometru Perkin-Elmer 580, dok smo diferencijalnu termijsku i termogravimetrijsku analizu radili na aparatu Netzch STA 409.

REZULTATI I DISKUSIJA

Utvrđivanje stehiometrije kompleksa

Ispitivanje kompleksa primenom metode JOB-a sistema 1, 4, 5, 8-THA i odgovarajućeg metalnog acetata je pokazalo da maksimalnu apsorbanciju pokazuje sistem sa molskim odnosom 1:1 tj. da se radi o takvom tipu kompleksa kod kojih je odnos metala prema ligandu jednak 1:1. Apsorbancija pomešanih rast-

vora je merena na oko 620 nm.

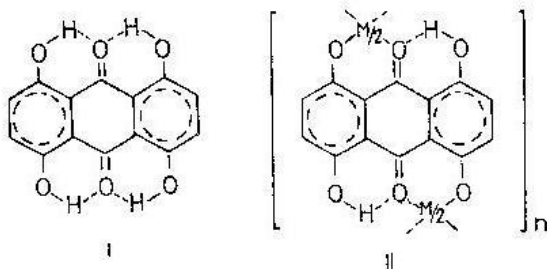
U saglasnost sa ovim su i rezultati elementarne analize koji su prikazani u tabeli I. Teoretskim putem izračunate vrednosti navedene u tabeli I odnose se na takav tip kompleksa 1, 4, 5, 8-THA kod koga bi u odnosu na svaki atom metala postojala dva molekula vode kod jedinjenja cinka a šest u slučaju kompleksa magnezijuma.

Tabela 1. Rezultati elementarne analize metalnih kompleksa 1, 4, 5, 8-tetrahidroksiantrahinona

| | Teoretski | | Eksperimentalno | |
|-----|-----------|-------|-----------------|-------|
| | Zn | Mg | Zn | Mg |
| % M | 17,54 | 6,30 | 16,20 | 6,66 |
| % C | 45,40 | 44,44 | 45,88 | 47,93 |
| % H | 2,68 | 4,76 | 3,10 | 3,53 |

Kod ovakvog odnosa metala i liganda bilo bi moguće da su kompleksi polimeri po svojoj prirodi ili monomeri formirani od dva atoma metala i dva molekula 1, 4, 5, 8-THA. Ispitivanje infracrvenih spektara ovih kompleksa /1/ je pokazalo da se najverovatnije radi o polimerima i to takvim kod kojih bi polimerizovanje išlo preko položaja 1,5- (v.sl. 1).

Zbog praktične nerastvorljivosti kompleksa nismo uspeali da odredimo molarnu masu ovih jedinjenja.

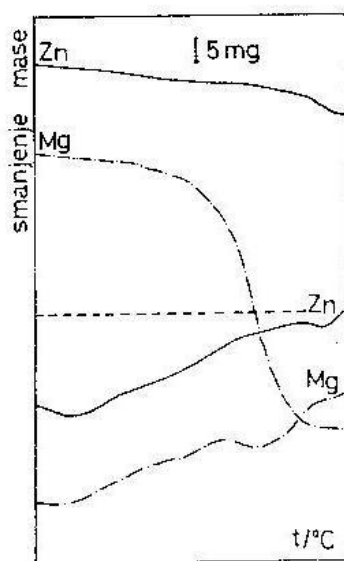


Slika 1. Molekulske forme:

- I) 1, 4, 5, 8-tetrahidroksiantrahinona
- II) Metalnih kompleksa

Ispitivanja ovih kompleksa primenom termičkih metoda (v. sl. 2) su pokazala da su na DTA krivi kompleksa cinka na-

lazi endotermni minimum na 240°C , a ukupno smanjenje mase zagrevanjem preračunat sa TGA krive iznosi 9,18%. Ako bi smanjenje mase bilo rezultat eliminacije vode, i ako bi se radilo o, uslovno rečeno, dihidratu, teoretski sadržaj vode bio bi 9,69%; dakle, blizu eksperimentalne vrednosti. Ispitivanje hidratnog kompleksa cinka sa 1, 4, 5, 8-THA primenom metoda infracrvene spektroskopije je pokazalo da ovo jedinjenje zagrevanjem na 240°C gubi vodu i da se dobija bezvodni kompleks.

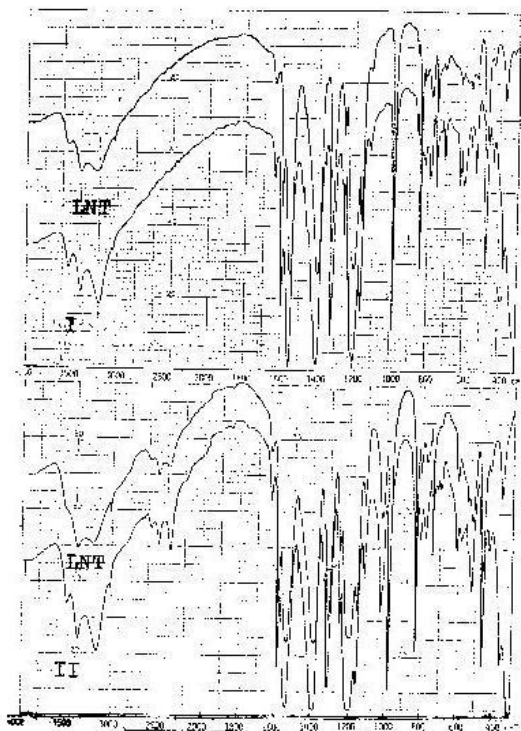


Slika 2. Termogrami metalnih kompleksa 1, 4, 5, 8-tetrahidroksiantrahinona

Na DTA krivi jedinjenja magnezijuma sa 1, 4, 5, 8-THA može se uočiti pik koji je rezultat endotermne promene koja se dešava na 180°C . Ova promena je praćena smanjenjem mase uzorka za 33,89% što ukazuje na veći broj molekula vode u strukturi. Ako bi se radilo o takvom tipu jedinjenja kod koga bi u odnosu na svaki atom metala magnezijuma postojala 6 ili 7 molekula vode, onda bi teoretski gubitak mase zagrevanjem a usled eliminacije vode iz strukture bio 26,86% i 31,8% respektivno. Iako je zadnja vrednost bliža eksperimentalnoj, čini se, ipak, da je u pitanju 6 molekula vode sudeći po relativno jednostavnom izgledu infracrvenog spektra. Činjenica da na DTA krivama postoji samo po jedan endotermni pik ukazuje na sličan način vezivanja molekula vode.

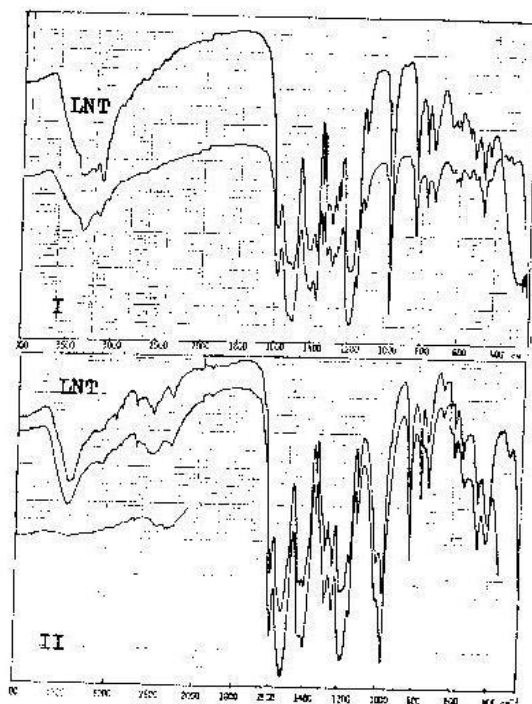
Spektar-strukturne korelacije

U infracrvenim spektrima hidratnih kompleksa magnezijuma i cinka kao i njihovih parcijalno deuteriranih analoga koji su prikazani na sl. 3 i sl. 4 u niskofrekventnoj oblasti u kojoj se kod hidrata najčešće pojavljuju libracioni modovi, mogu se naći trake osetljive na sniženoj temperaturi i deuteriranje, i to kod kompleksa cinka na 780, 740, 640, 558 i 510 cm^{-1} a kod onog magnezijuma na 780, 740, 700, 650, 620, 590 i 520 cm^{-1} . Kako ovi kompleksi u svojoj strukturi pored molekula vode sadrže i hidroksilne grupe, neke od napred navedenih traka bi morale poticati od vibracija molekula vode a druge od deformacionih vibracija van ravni hidroksilne grupe. Da bismo odgovorili na pitanje pravog porekla ovih traka snimili smo i spektar bezvodnog jedinjenja magnezijuma i cinka u Nujol suspenziji na temperaturi ključanja tečnog azota (LNT) i sobnoj temperaturi koji su prikazani na sl. 5. U ovim spekt-



Slika 3.

Infracrveni spektri kompleksa magnezijuma sa 1, 4, 5, 8-tetrahidroksiantrahinonom, hidrat (I) i parcijalno deuteriran analog (II)

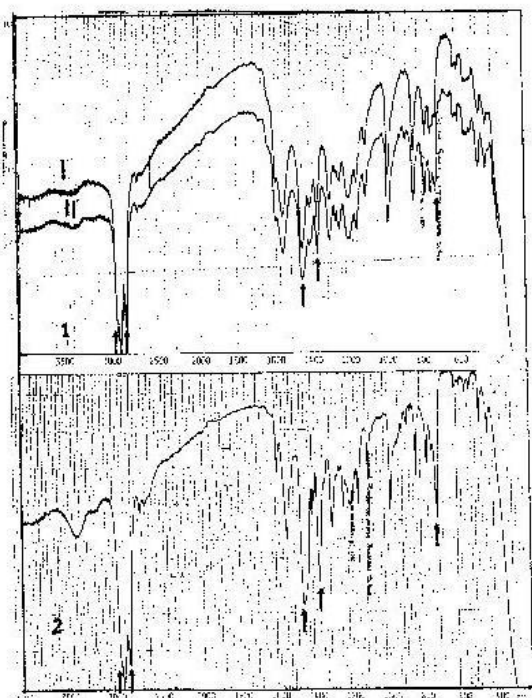


Slika 4.

Infracrveni spektri kompleksa cinka sa 1, 4, 5, 8-tetrahidroksiantirahinonom, hidrat (I) i parcijalno deuteriran analog (II)

rima su prisutne trake na 780 i 740 cm^{-1} koje pokazuju osetljivost na sniženje temperature, pa bi ih sudeći po ovome trebalo pripisati dvema deformacionim van ravni vibracijama hidroksilnih grupa (ovoliki broj se i očekuje s obzirom na postojanje dve hidroksilne grupe u strukturi ovih jedinjenja). Imajući u vidu ovu činjenicu libracijama molekula vode bi trebalo pripisati trake na 640 , 558 i 510 cm^{-1} u spektru hidrata cinka, odnosno 700 , 650 , 620 , 590 i 520 cm^{-1} kod jedinjenja magnezijuma. Napred navedene trake su osetljive na sniženje temperature i deuteriranje, ali je tačnu lokaciju traka u spektrima deuteriranih analoga teško preciznije odrediti pošto se u istom (ili bliskom) spektralnom području očekuju i trake deformacionih van ravni OD vibracija. Uzimajući u vidu ove činjenice (pojavu traka (OH) vibracija i onih libracija molekula vode) može se zaključiti da jedinjenja cinka i magnezijuma sa 1, 4, 5, 8-THA zbilja sadrže u svojoj strukturi hidroksilne grupe

kao i molekule vode koji su koordinirani na atom metala. Pojava većeg broja traka sa libracionim poreklom u spektru jedinjenja magnezijuma indicira postojanje više kristalografskih tipova vode u strukturi ovog jedinjenja.



Slika 5.

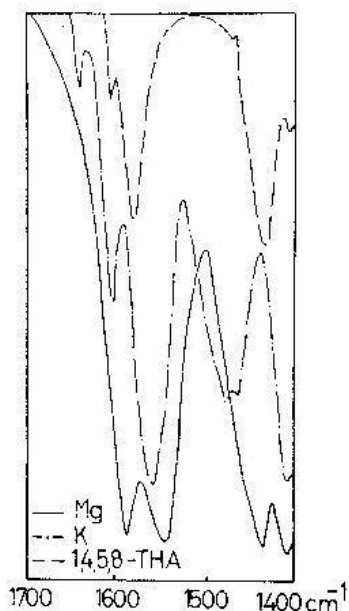
Infracrveni spektri bezvodnih jedinjenja magnezijuma (1) snimljeni na sobnoj (I) i LNT (II) i cinka (2) sa 1, 4, 5, 8-tetrahidroksiantrahinonom trake Nujola

U saglasnosti sa ovakvim zaključkom je i ispitivanje visokofrekventnog dela spektra (oblast valentnih OH vibracija). U spektrima hidrata se nalaze trake na 3520, 3400, 3200 i 3020 cm^{-1} kod jedinjenja magnezijuma, odnosno 3450, 3300, 3200 i 3100 cm^{-1} kod jedinjenja cinka. Sve ove trake su osetljive na sniženje temperature (pomeraju se ka višim frekvencijama što prema Falk-u /7/ ukazuje na postojanje nelinearnih i nesimetričnih vodonikovih veza) i deuteriranje. U spektrima deuteriranih analoga hidrata prmeštaju se na nižim frekvencijama (faktor pomeranja je oko 1,3, dakle prema očekivanju). Upoređivanjem sa spektrima odgovarajućih bezvodnih jedinjenja može se odgovoriti na pitanje koje od napred navedenih traka potiču od valentnih OH vibracija molekula vode a koje od vibra-

cija hidrosilnih grupa. U spektru bezvodnog jedinjenja cinka se nalaze trake na oko 3380 i 3100 cm^{-1} a kod onog magnezijuma samo jedna na oko 3400 cm^{-1} , pa uz pretpostavku da su ove rezultat valentne vibracije hidrosilne grupe valentnim OH vibracijama molekula vode treba pripisati trake na 3450 i 3200 cm^{-1} u spektru hidrata cinka odnosno 3520, 3200 i 3020 cm^{-1} kod onog magnezijuma. Ovoliki broj traka u spektru hidrata magnezijuma nedvosmisleno ukazuje na postojanje više tipova molekula vode (najmanje dva kristalografski različita tipa vode). Deo molekula vode je koordiniran na atom metala, a drugi imaju slabije definiranu strukturnu funkciju.

U oblasti HOH, HOD i DOD vibracija, odnosno OH i OD deformacija hidrosilnih grupa, u spektrima parcijalno deuteriranih analoga nalaze se trake oko 1020 i 1220 cm^{-1} koje odsustvuju u spektrima protoniranih jedinjenja. Prema analogiji sa kompleksima 1,8-dihidroksiantrabinona, prva bi bila kandidat za pripisivanje deformacionoj OD vibraciji u ravni, a druga DOD deformacionoj vibraciji. Teško je locirati odgovarajuće HOH i HOD deformacione vibracije koje bi se očekivale oko 1600 i 1400 cm^{-1} respektivno, verovatno zbog pre pokrivanja sa mnogo intenzivnijim trakama vibracija liganda. U spektrima jedinjenja cinka i magnezijuma sa 1, 4, 5, 8-THA nalazi se intenzivna traka na 1530 i 1544 cm^{-1} respektivno koja je, po svemu sudeći, rezultat valentne C=O vibracije. Frekvencija ove trake je niža infracrvenom spektru magnezijuma i cinka (za oko 11 odnosno 15 cm^{-1}) od frekvencije odgovarajuće trake kod kalijumove soli 1, 4, 5, 8-THA a kod samog hidrosilnog jedinjenja (v. sl. 6). Ovako mala razlika frekvencija dveju vibracija kalijumove soli i kompleksa ukazuje na slabo izražen helatni karakter ovih jedinjenja ako bi se za upoređivanje uzela u obzir daleko veća razlika ovih kod odgovarajućih jedinjenja acetalacetona /2-5/ kod kojih se nesumnjivo radi o helatima sa simetričnom raspodelom elektronske gustine u okviru helatnih prstenova koja dovodi do izjednačavanja reda CC, CO i MO veza. Ako bi se, pak, upoređivale frekvencije valentne CO vibracije hidrosilnog jedinjenja (1585 cm^{-1}) i kompleksa sa magneziju-

Slika 6. Oblast valentnih CO vibracija



mom i cinkom razlika od 41 i 55 cm^{-1} respektivno bi takodje ukazivala na slabo izražen helatni karakter ovih jedinjenja. U prilog ovome i činjenica da u spektrima ovih jedinjenja nismo uspeli da nadjemo trake koje bi izrazitije bile metal-osetljive i koje bi poticale od modova sa eventualnim M-O karakterom i karakterom deformacionih vibracija prstena. Do istih zaključaka dovodi i upoređivanje frekvencija traka koje možemo pripisati valentnim C-O vibracijama. Ako bi kao kriterijum kod asignacije bili intenzitet traka

ili upoređivanje sa spektrom kalijumove soli, odnosno slobodnog liganda, ovom tipu vibracija bi pripadale trake na 1295 i 1190 cm^{-1} kod 1, 4, 5, 8-THA, 1300 i 1190 cm^{-1} kod kalijumove soli i 1295 i 1190 cm^{-1} kod jedinjenja cinka i 1198 cm^{-1} kod onog magnezijuma. Kako ove trake i kod kompleksa i kod kalijumove soli padaju u istim oblastima, izgleda da kod metalnih jedinjenja ne dolazi do bitnijeg povećanja ovih veza, već da je sniženje reda prvobitno C=O veza rezultat obrazovanja unutar molekularne vodonikove veze i helotizacije koja dovodi do povećanja reda CC veza antrahinonskog prstena.

Literatura:

- [1] M. Cakić, *Doktorska disertacija, Skopje, 1985.*
- [2] H. Junge, H. Musso, *Spectrochim. Acta*, 24A 1219 (1968)
- [3] I. Jonas, B. Norden, *Spectrochim. Acta*, 32A 427 (1975)
- [4] K. Bellamy, R. Bransch. *J. Chem. Soc.* 4491 (1934)

- [5] R.Mecke, E.Funk, *Z. Elektrochem.*, 60 1124 (1960)
- [6] P.Job, *Ann. Chem.*, 9 113 (1928)
- [7] V.Seidl, O.Knop, M.Falk, *Can. J.Chem.*, 47 1361 (1969)