

# Fe(II)-komplexek szintézise glioximokkal, bórsav-észterekkel, alkalmazhatóságuk és fizikai-kémiai vizsgálatuk

## Synthesis of Fe(II)-complexes with glyoximes, boric acid esters, their applications and physical-chemical study

*BUJÁKI Eszter*

bujakier@gmail.com

Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Kémia és Vegyészmérnöki kar

*Vezető tanára: Ifj. VÁRHELYI Csaba*

### **Kivonat**

A kutatásom során  $[Fe(2\text{-oktanon})_2(\text{hidrazon})(1\text{-H-1,2,4-triazol-amin})_2]$ ,  $[Fe(2\text{-oktanon})_2(\text{Ph-hidrazon})(2\text{-amino-pirimidin})_2]$  és a  $[Fe(\text{Ph-Me-Diox})_3(\text{BOMe})_2]$  komplexeket állítottam elő glioximokkal, aminokkal és bórsav-észterekkel. A komplexek rövid ismertetését követően, bemutatásra kerül a kémiai szerkezetük, valamint sajátosságaik is, különböző műszeres analízisek, mint például infravörös-, UV-VIS és Mössbauer spektroszkópia, valamint termoanalitikai (TG-DTA-DTG) és porröntgen diffrakciós (XRD) módszerek segítségével. Az alábbi komplexek széles körben alkalmazhatóak, úgy katalizátorként, mint antibakteriális- vagy daganatellenes szerként is használatosak.

**Kulcsszavak:** Fe-komplex, spektroszkópia, porröntgen diffrakció és termoanalitikai módszer

## **1. BEVEZETŐ**

A vasat az ókorban „mennyei” fémként emlegették, hiszen a meteoritok egyik fő alkotóeleme. A természetben kizárólag vasércekben fordul elő, illetve elemi állapotában csak a földre jutott hullócsillagokban található [1]. Vegyületeiben legfőképpen a Fe(II) és Fe(III) vegyértékállapotban van jelen, azonban léteznek Fe(I), Fe(IV) és Fe(VI) származékokkal alkotott vegyületei is.

Élettani szempontból, számos folyamatban részt vesz, és döntő elemnek mondható az élet kialakulásának szempontjából is. Hiánya akár felboríthatja a szervezet működését, fokozhatja a stresszt és a ferroptózis kialakulását [2].

Napjainkban, a vas vegyületeinek széles körű a felhasználása, például az orvostudományban nanorészecskékként használatosak, mivel egyedi fizikai-kémiai tulajdonságokkal rendelkeznek. A rákos betegek gyógyítására végeznek kísérleteket vele, valamint antibakteriális szerként is számon van tartva [3].

A dioximok az átmeneti fémek analitikai reagensei, komplexeik antimikrobális-, rákellenes-, radiofarmakológiai- és terápiás szerként vannak nyilvántartva [5].

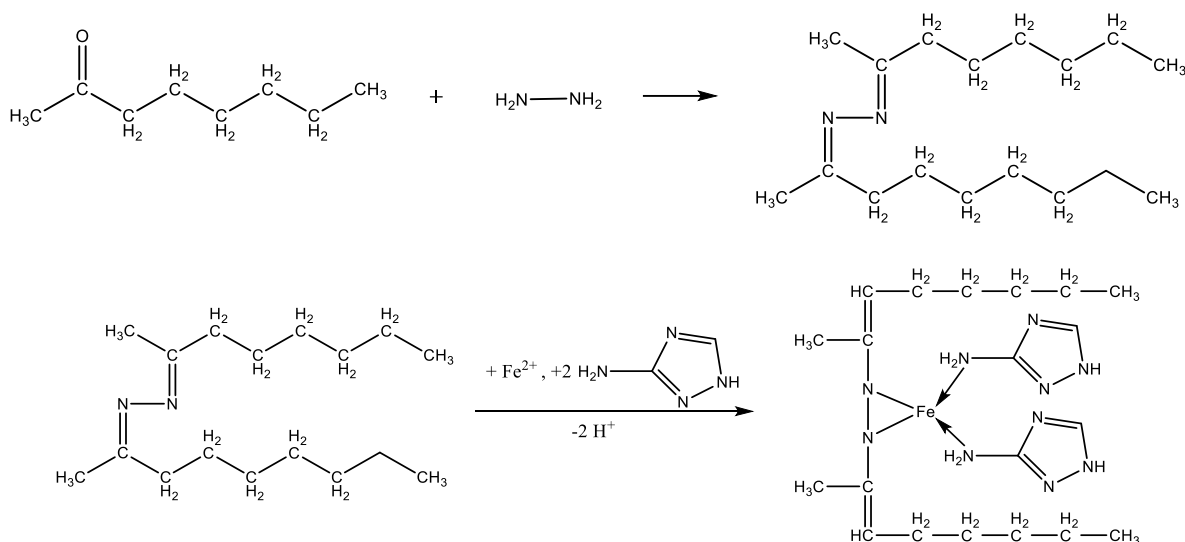
A legtöbbet használt bórsav-észter a trialkoxi-borán, illetve a triarilalkoxi-borán. Jellemzően monomer vegyületek, valamint a legtöbb szerves oldószerben oldódnak [4].

## **2. KÍSÉRLETI RÉSZ**

### **2. 1. $[Fe(2\text{-oktanon})_2(\text{hidrazon})(1\text{-H-1,2,4-triazol-amin})_2]$ szintézise**

Először elkészítettük a 2-oktanon-hidrazon oldatot, 0,6 mL ( $n=0,015$  mol) hidrazin és 4,7 mL ( $n=0,03$  mol,  $m=3,8$  g,  $\rho=0,82$  g/cm<sup>3</sup>) 2-oktanon elegyítésével, majd hozzáadagoltunk 5 mL metanolt.

A továbbiakban 0,42 g FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O-t összekevertünk 0,3 g C-vitaminnal (aszkorbinsavval), és feloldottuk 10 mL vízben, CO<sub>2</sub> szférában. Az elegyhez, az előzőleg előállított 2-oktanon-hidrazonból 0,0015 molnyit adagoltunk. Ezek után elkészítettük a 0,25 g (0,003 mol) 1,2,4-triazol-amin 5 mL metanolos oldatát, amit szintén hozzáadunk az oldatunkhoz. Szűrés után a komplex színe sötétbarna, molekulaképlete C<sub>20</sub>H<sub>38</sub>FeN<sub>10</sub>, illetve M=474, 43 a.t.e (g/mol).

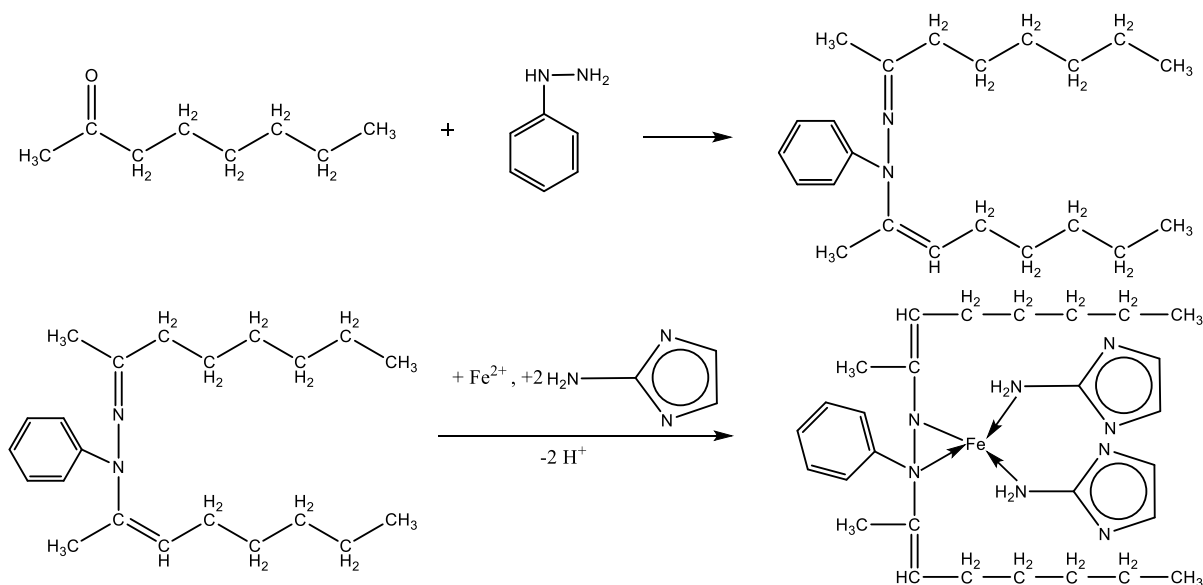


## 2. 2. [Fe(2-oktanon)<sub>2</sub>(Ph-hidrazon)(2-amino-pirimidin)<sub>2</sub>] szintézise

Először elkészítettük a 2-oktanon-hidrazon oldatot, 1,5 mL ( $n=0,015$  mol) Ph-hidrazin és 4,7 mL ( $n=0,03$  mol,  $m=3,8$  g,  $\rho=0,82$  g/cm<sup>3</sup>) 2-oktanon elegyítésével, amit felpótlunk 15 mL végtérfogatra metanollal.

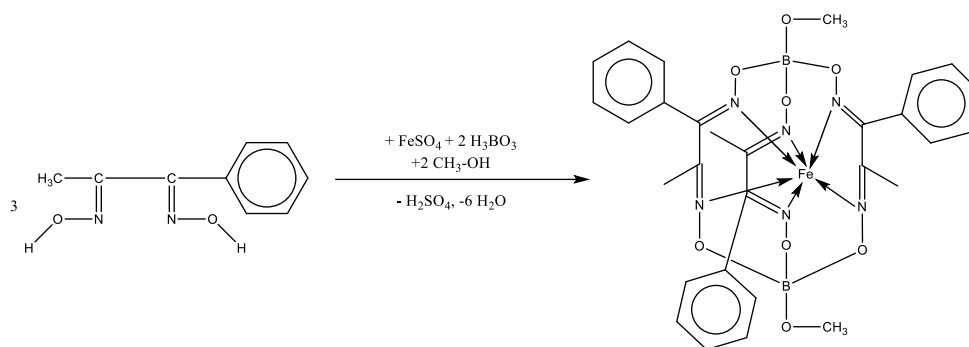
A folytatásban 0,42 g FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O-t összekevertünk 0,3 g C-vitaminnal és feloldottuk 10 mL vízben, CO<sub>2</sub> szférában. Az elegyhez, az előzőleg előállított 2-oktanon-Ph-hidrazonból 0,0015 molnyit, illetve 5 mL etanolt adagoltunk. Ezek után elkészítettük a 0,29 g (0,003 mol) 2-amino-pirimidint 5 mL metanolos oldatát, amit szintén hozzáadunk az oldatunkhoz.

Szűrés után a komplex színe fekete, molekulaképlete C<sub>30</sub>H<sub>45</sub>FeN<sub>8</sub>, illetve M=578, 58 a.t.e (g/mol).



## 2.3. [Fe(Ph-Me-Diox)<sub>3</sub>(BOMe)<sub>2</sub>] szintézise

0,7 g (0,0025 mol) FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O-t összekevertünk 0,5 g C-vitaminnal, majd feloldottuk 10 mL metanolban. Ezzel párhuzamosan elkészítettük 1,33 g (0,0075 mol) fenil-metil-dioxim 30 mL metanolos oldatát, illetve 0,46 g (0,0075 mol) bórsav 15 mL metanolos oldatát. Összekeverve az oldatokat, az elegyet vízfürdőre tettük, inert szférában, körülbelül 15-20 percig. Az idő lejártá után hozzáadagoltunk 1,43 g (0,00375 mol) boraxot, melyet előzőleg feloldottunk 15 mL metanolban. Az így kapott oldatot inert atmoszférán refluxáltattuk, majd szűrtük.



### 3. EREDMÉNYEK KIÉRTÉKELÉSE

A szintetizált komplexek molekulatömege és mikroszkópos jellemzése az 1. táblázatban van összefoglalva.

1. táblázat: A szintetizált komplexek molekulatömege és mikroszkópos jellemzése

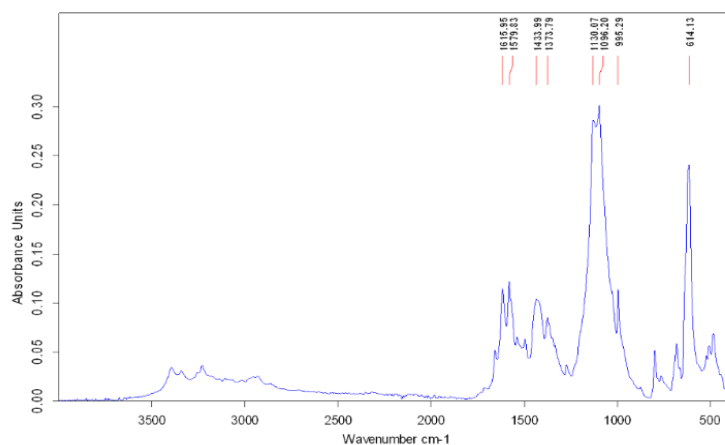
Szám	Vegyület neve	Molekulatömege (g/mol)	Mikroszkópos jellemzése
1.	[Fe(2-oktanon) <sub>2</sub> (hidrazon) (1-H-1,2,4-triazol-amin) <sub>2</sub> ]	474,43	barna, háromszög alapú hasábok
2.	[Fe(2-oktanon) <sub>2</sub> (Ph-hidrazon) (2-amino-pirimidin) <sub>2</sub> ]	573,58	vöröses-barna, háromszög alapú hasábok
3.	[Fe(Ph-Me-Diox) <sub>3</sub> (BOMe) <sub>2</sub> ]	668,05	sötét bordó, háromszög alapú hasábok

#### 3. 1. Infravörös-spektroszkópiai vizsgálatok

Az infravörös spektrumokat Bruker Alpha FTIR és PIKE-GladiATR spektrométerekkel mértük, szobahőmérsékleten (kb. 22°C-on), közepes- (4000-600 cm<sup>-1</sup>) és távoli hullámszámtartományban (600-100 cm<sup>-1</sup>). A mintákat elporítva, szilárd halmazállapotban mértük mind a két hullámszámtartomány esetében [6]. Az eredményeket az 2. táblázat tartalmazza, illetve az 1. ábrán megtekinthető a [Fe(Ph-Me-Diox)<sub>3</sub>(BOMe)<sub>2</sub>] spektruma is.

2. táblázat: Az infravörös-spektroszkópiai vizsgálatok eredménye

[Fe(2-oktanon) <sub>2</sub> (hidrazon) (1-H-1,2,4-triazol-amin) <sub>2</sub> ]		[Fe(2-oktanon) <sub>2</sub> (Ph-hidrazon) (2-amino-pirimidin) <sub>2</sub> ]		[Fe(Ph-Me-Diox) <sub>3</sub> (BOMe) <sub>2</sub> ]	
Rezgés	Hullámszám (cm <sup>-1</sup> )	Rezgés	Hullámszám (cm <sup>-1</sup> )	Rezgés	Hullámszám (cm <sup>-1</sup> )
$\nu_{\text{N-H}}$	3325	$\nu_{\text{N-H}}$	3303	$\nu_{\text{C=C}}$	1615
$\nu_{\text{C-H}}$	3153	$\nu_{\text{C=N}}$	1619	$\nu_{\text{C=N}}$	1579
$\nu_{\text{C=N}}$	1642	$\delta_{\text{CH}_2}$	1356	$\delta_{\text{CH}_2}$	1433
$\delta_{\text{CH}_3}$	1116	$\delta_{\text{CH}_3}$	1219	$\delta_{\text{CH}_3}$	1373
$\gamma_{\text{C-H}}$	1048	$\gamma_{\text{C-N}}$	1113	$\nu_{\text{B-O}}$	1096
$\nu_{\text{Fe-N}}$	559	$\gamma_{\text{C-H}}$	811	$\gamma_{\text{C-H}}$	995
$\nu_{\text{Fe-N}}$	469	$\nu_{\text{Fe-N}}$	484	$\nu_{\text{Fe-N}}$	481

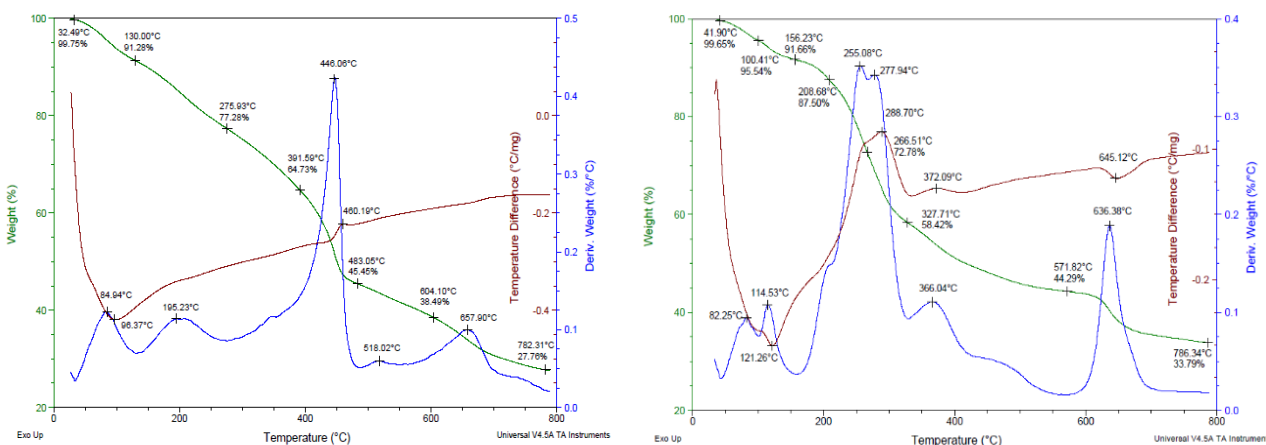


1. ábra: A  $[Fe(Ph-Me-Diox)_3(BOMe)_2]$  komplex spektruma

Az infravörös spektroszkópia adataiból megemlítendőek a  $\nu_{C=N}$  vegyértékrezgések, melyek a glioximokkal és aminokkal képzett komplexek esetében jelennek meg, éles csúcsokkal. A bórsavas vegyületek esetében jellemző a  $\nu_{B-O}$  vegyértékrezgés, mely intenzív csúcs formájában mutatkozik, illetve megemlítendőek még a Fe-N kötés jelenlétére utaló deformációs vegyértékrezgések is.

### 3. 2. Termoanalitikai mérések (TG-DTG-DTA)

Ezeket a méréseket  $N_2$  atmoszférában végeztük,  $10^\circ C/min$  fűtési sebességgel. A minták tömege változó, 10-22 mg közötti értékek. A mérések során körvonalazódik a Fe-komplexek bomlási mechanizmusa, valamint stabilitása. Az 2. ábra a  $[Fe(2-oktanon)_2(hidrazon)(1-H-1,2,4-triazol-amin)_2]$  és a  $[Fe(Ph-Me-Diox)_3(BOMe)_2]$  komplexek termikus bomlását ábrázolja.



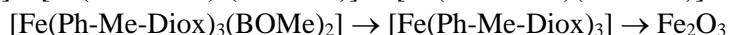
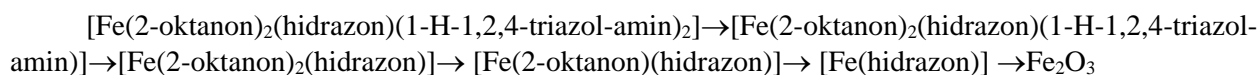
2. ábra

A  $[Fe(2-oktanon)_2(hidrazon)(1-H-1,2,4-triazol-amin)_2]$  és a  $[Fe(Ph-Me-Diox)_3(BOMe)_2]$  komplexek termikus bomlása

Az ábra alapján állíthatjuk, hogy a  $[Fe(2-oktanon)_2(hidrazon)(1-H-1,2,4-triazol-amin)_2]$  komplex  $32^\circ C$ -ig stabil, hiszen csak a kristályvizét veszíti el. Ezt követően szemmel látható az aminok ( $64,73\%$ -ig) majd a 2-oktanonos rész távozása ( $38,49\%$ -ig). Megfigyelhető az is, hogy az aminok bomlása egy endoterm folyamat, megjelenik egy endoterm csúcs is  $96,37^\circ C$ -on.

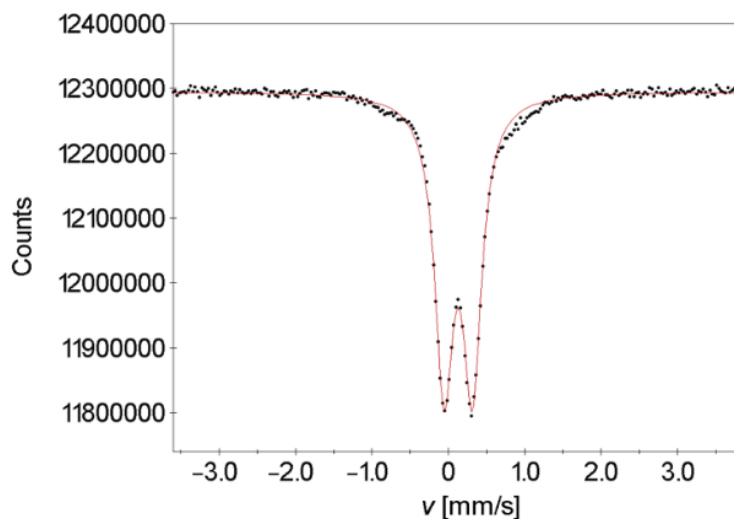
A bórsavas komplexek esetén először a metoxi csoportok ( $91,66\%$ -ig), majd fokozatosan a bórsavas részek ( $87,5\%$ ) fognak távozni, amit legvégül követnek a dioxim csoportok ( $33,79\%$ ) is. A mérések végén mindig  $Fe_2O_3$  marad vissza.

A következő bomlási mechanizmusok állíthatók fel:



### 3. 3. Mössbauer-spektroszkópiai mérések

A Mössbauer-méréseket Wissel-típusú Mössbauer-spektrofotométerrel végeztük, állandó gyorsulású üzemmódban és szobahőmérsékleten (kb. 22°C-on). Példaként a  $[\text{Fe}(\text{Ph-Me-Diox})_3(\text{BOEt})_2]$ , egy rokon vegyület, spektrumát mutatom be, mely a 3. ábrán látható. A hasonló szerkezetű komplexben, a szimulációs számítások alapján, megállapítható a kisszínű  $\text{Fe}^{\text{II}}$  jelenléte.

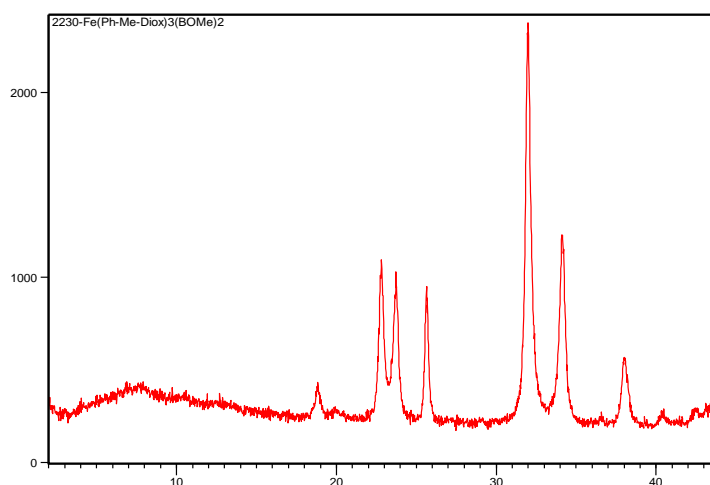


3. ábra

A  $[\text{Fe}(\text{Ph-Me-Diox})_3(\text{BOEt})_2]$  komplex Mössbauer spektruma

### 3. 4. Porróntgen-diffrakciós mérések (XRD)

A diffrakciós méréseket PANalytical X'Pert Pro röntgendiffraktométerrel végeztük, X'Celeration detektorral, réz elektróddal és nikkal hálóval. Segítségével vizsgálhatóvá válik a komplexek kristályossága. A 4. ábrán a  $[\text{Fe}(\text{Ph-Me-Diox})_3(\text{BOMe})_2]$  komplex spektruma látható.



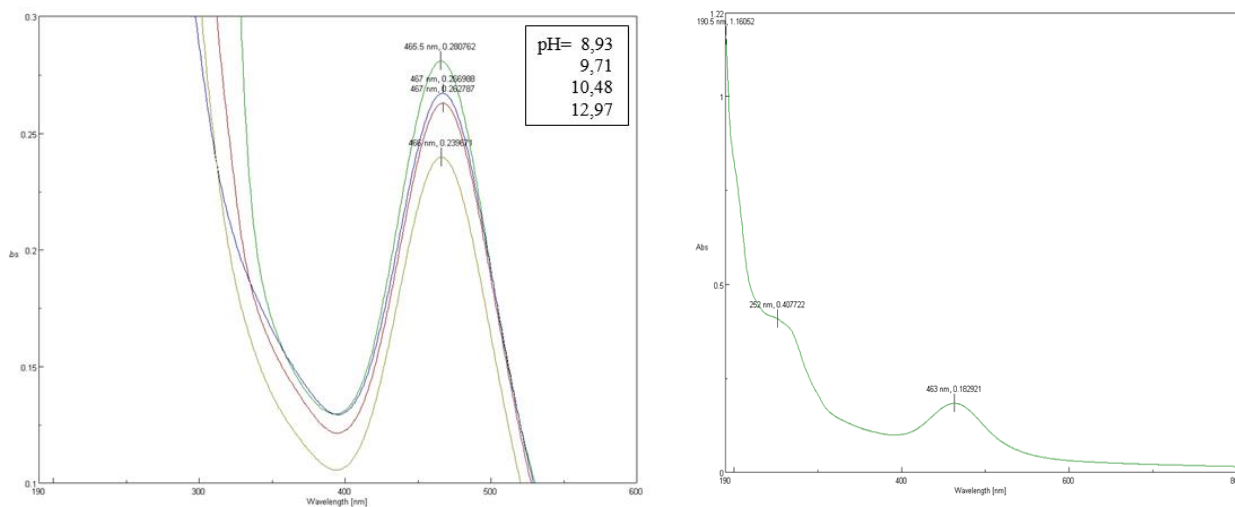
4. ábra

A  $[\text{Fe}(\text{Ph-Me-Diox})_3(\text{BOMe})_2]$  komplex porróntgen-diffrakciós spektruma

### 3. 5. UV-VIS spektroszkópiás mérések

A mérések során meghatározzuk a  $[\text{Fe}(\text{Ph-Me-Diox})_3(\text{BOMe})_2]$  komplex savassági állandóját,  $K_a = 4,23 \cdot 10^{-11}$ , a következő képlet segítségével:  $\text{pK}_a = \text{pH} + \lg \frac{A - A_{\text{max}}}{A_{\text{min}} - A}$ ,  $K_a = 10^{-\text{pK}_a}$ , ahol az  $A$ - bizonyos pH

értékre az abszorbancia. A vizsgált komplex spektrumai az 5. ábrán láthatóak, a bal oldali ábrán a pH függvényében Sørensen-pufferben lévő oldata, míg a jobb oldali ábrán a tiszta komplex  $2,5 \cdot 10^{-5}$  mol/L töménységű oldata tekinthető meg.



5. ábra  
A  $[Fe(Ph-Me-Diox)_3(BOMe)_2]$  komplex UV-spektrumai

#### 4. Következtetés

A felsorolt műszeres módszerek segítségével sikerült igazolni az előállított vegyületek szerkezetét infra- valamint Mössbauer-spektroszkópiai módszerek segítségével, illetve meghatározni ezek különböző fizikai-kémiai sajátosságait a porröntgen diffrakció, termoanalitikai és UV-VIS spektroszkópia módszereknek köszönhetően.

#### Köszönetnyilvánítás

Köszönöm az ELTE Márton Áron Szakkollégiumának, hogy a „Hunyadi János” kéthetes részképzős ösztöndíj segítségével, lehetővé tette a dolgozatom létrejöttét.

#### Irodalmi hivatkozások

- [1] Élet és tudomány, *Tudományos Ismeretterjesztő Társulat*, 101-103, **1948**.
- [2] Kubicova L., Bachmann G., Weckwerth W., Chobot V., *Catechin-Mass-Spectrometry-Based Exploration Coordination Complex Formation with  $Fe^{II}$  and  $Fe^{III}$* , **2022**.
- [3] Sri A. S., Aswathi T., Neeraja R., Bhuvanesh R., Aravind K. R., *Journal of Drug Science and Technology, Iron oxide nanoparticles for theranostic applications*, Vol. 70, **2022**.
- [4] Kirk-Othmer *Encyclopedia of Chemical Technology, Boric Acid Esters*, 04. 12. **2000**.
- [5] Motaleb M.A., Selim A. A., *Dioximes: Synthesis and Biomedical Applications*, *Bioorganic Chemistry*, **2018**
- [6] ifj. Várhelyi Cs., Kacsó F., *Szerves kémiai laboratóriumi gyakorlatok, I. kötet*, Ábel kiadó, **2012**.