

УДК 54-386+546.562+547-304.6

М.О.Плутенко, Р.Д.Лампека, І.О.Фрицький

КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ НІТРАТУ МІДІ (II) З ПОЛІНУКЛЕАТИВНИМ ЛІГАНДОМ ОКСИМНО-ГІДРАЗОНОВОГО ТИПУ

За допомогою УФ-спектрофотометричного титрування досліджено особливості комплексоутворення полінуклеативного ліганду 2-гідроксибензилідено-2-оксиминопропангідрозиду (H_3SOP) з іонами міді (II). Показано, що даний ліганд здатний до формування комплексних часток різного складу у кислому, нейтральному та лужному середовищах, причому співвідношення металу та ліганду в зазначених частках становить 1:1, а молекула ліганду є моно-, ди- та тридепротонованою відповідно. Крім того, при рН 7 зареєстрована частка зі співвідношенням металу та ліганду 2:1, а при рН 10 — 1:2. Синтезовано, ідентифіковано та спектрально охарактеризовано три нові координаційні сполуки, в яких H_3SOP координується до іонів міді (II) в моно-, ди- та тридепротонованій формі.

ВСТУП. Останні роки позначені помітним зростанням інтересу дослідників до полінуклеативних лігандів. Даний тип лігандів дозволяє отримувати як дискретні моно- та олігоядерні координаційні сполуки, так і координаційні полімери оригінальних топологій. Різноманіття будови та властивостей металокомплексів на основі полінуклеативних лігандів обумовило інтенсивне дослідження даних сполук у таких галузях як аналітична та біоорганічна хімія, молекулярний магнетизм і молекулярна електроніка, сорбція, каталіз та супрамолекулярна хімія [1—4].

Поєднання в одній молекулі декількох різних донорних вузлів розширює координаційно-хімічні властивості лігандів та дозволяє отримувати нові координаційні сполуки з оригінальною будовою та властивостями. Так, похідні 2-оксиминопропіонової кислоти, що містять у своєму складі амідну та оксимну групи, є ефективними хелатуючими σ -донорними лігандами, що здатні стабілізувати нетрадиційно високі ступені окислення 3d-металів [5—9]. Полінуклеативні ліганди, що містять гідразонову та піридинові донорні функції, здатні до формування олігоядерних координаційних сполук, цікавих з точки зору магнітних властивостей [10, 11].

Особливий інтерес викликають полінуклеативні ліганди, що містять в своєму складі потенційно місткові групи, здатні до депротонування (гідрозидна, карбоксильна, фенольна, оксимна групи тощо) [12—15]. Можливість координації ліганду в протонованій та депротонованій формі не лише дозволяє розширити донорні власти-

вості ліганду [12, 13], а й дає змогу впливати на процеси комплексоутворення в розчині за допомогою контролю рН середовища [14, 15].

Для одержання поліядерних супрамолекулярних агрегатів виходячи з комплексів нижчої ядерності останні повинні містити вакантні донорні групи або певні місця в координаційній сфері металів, зайняті лабільними монодентатними лігандами. В першому випадку таку функцію може виконувати оксимна група, яка може бути ефективним містковим донором, що продемонстровано в роботах [16, 17]. Подібний підхід застосований при синтезі сполук високої ядерності на основі полінуклеативного ліганду оксимино-гідразонового типу $Hprop$ [18]:

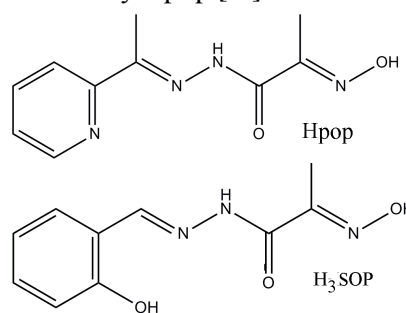


Схема 1.

В умовах нейтрального або слаболужного середовища даний ліганд з солями 3d-металів утворює тетраядерні координаційні сполуки топології $[2 \times 2]$ -молекулярних ґраток [18, 19], однак при підвищенні рН середовища такі ґратки здатні до самоагрегації з утворенням додекаядерної

координаційної сполуки пропелероподібної будови [20]. Таким чином, наявність у складі ліганду здатних до депротонування потенційно місткових груп та контроль рН середовища дозволяють отримувати поліядерні координаційні сполуки з оригінальною молекулярною топологією.

У попередній роботі [21] нами було синтезовано та структурно охарактеризовано новий полінуклеативний ліганд 2-гідроксибензилідено-2-оксимінопропангідрозид (H_3SOP), що містить у своєму складі три різні потенційно місткові групи, здатні до депротонування — фенольну, гідрозидну та оксиміну (схема 1). Подібно до Нрор, даний ліганд має два різні донорні вузли, що містять спільний атом кисню. Мета даної роботи — дослідження впливу рН середовища на формування мідьмісних комплексів на основі даного ліганду.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. З метою дослідження комплексоутворення в розчині було вивчено залежність електронних спектрів поглинання розчину “вільного” ліганду та системи $H_3SOP-Cu(NO_3)_2$ від рН середовища. Концентрації H_3SOP та $Cu(NO_3)_2$ становили $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Як розчинник використовували суміш диметилсульфоксиду та води в об’ємному співвідношенні 1:1. Розчини, що вивчались, титрували концентрованими розчинами $NaOH$ або HNO_3 в інтервалі рН від 2 до 12 з кроком 1. Реєстрацію електронних спектрів поглинання проводили за допомогою спектрофотометру Varian Cary 50 у діапазоні 200—600 нм. Для нівелювання впливу розведення при побудові графіків використовували не абсолютні значення оптичних густин розчинів при заданій довжині хвилі, а співвідношення оптичних густин при λ 380 і 300 нм для ліганду та 388 і 323 нм для системи $H_3SOP-Cu(NO_3)_2$.

Як видно з результатів спектроскопічних досліджень, за відсутності йону металу часткова іонізація ліганду починається лише при $pH > 7$, причому навіть при достатньо високих значеннях рН депротонування ліганду відбувається не в повній мірі (рис. 1, 2). Подібна поведінка може бути пояснена багатоступінчатим характером депротонування H_3SOP та високим значеннями pK_a гідрозидної групи. Важливо відмітити і той факт, що в межах рН 8—13 на рис. 2 відсутні горизонтальні ділянки. Останнє може бути свідченням близькості значень pK_a феноль-

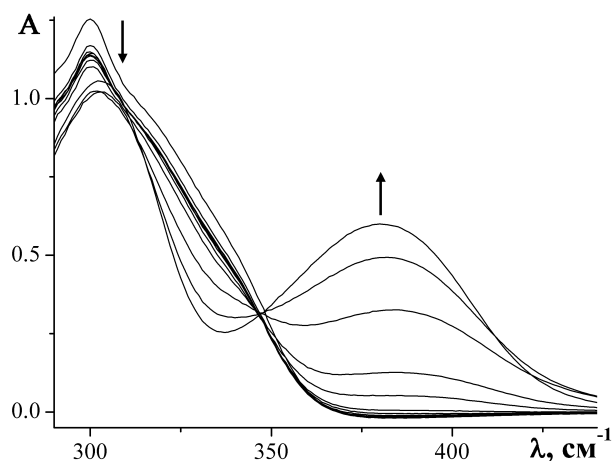


Рис. 1. Електронні спектри поглинання розчину H_3SOP в інтервалі рН від 2 до 12 з кроком 1. $C = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

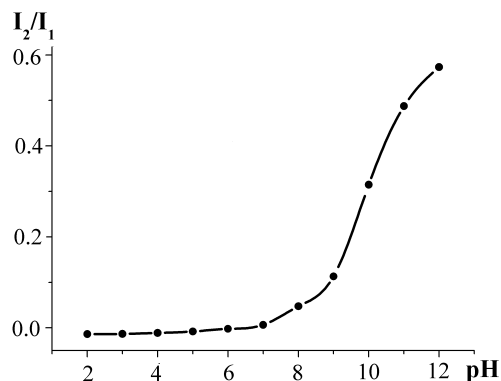


Рис. 2. Співвідношення інтенсивностей смуг поглинання при λ 380 (I_2) та 300 нм (I_1) у розчині ліганду H_3SOP у залежності від рН.

ної та оксиміної груп ліганду. На основі порівняння з подібним лігандом Нрор [18] можна припустити, що в межах рН 11—12 ліганд знаходиться переважно у двозарядній аніонній формі $HSOP^{2-}$.

В той же час у системі $H_3SOP-Cu(NO_3)_2$ в залежності від рН середовища можна зареєструвати утворення трьох різних типів комплексних частинок (рис. 3, 4): А (рН 2–3), В (рН 6–7) та С (рН 10–12). УФ-спектри усіх трьох комплексів є різними і не співпадають з УФ-спектрами протонованої та депротонованих форм ліганду (табл. 1). Характер спектру комплексних частинок А є більш близьким до спектру ліганду в депротонованій, ніж у протонованій формі, що може бути пояснено частковим депротонуванням ліганду при координації йоном міді (II). Таким чи-

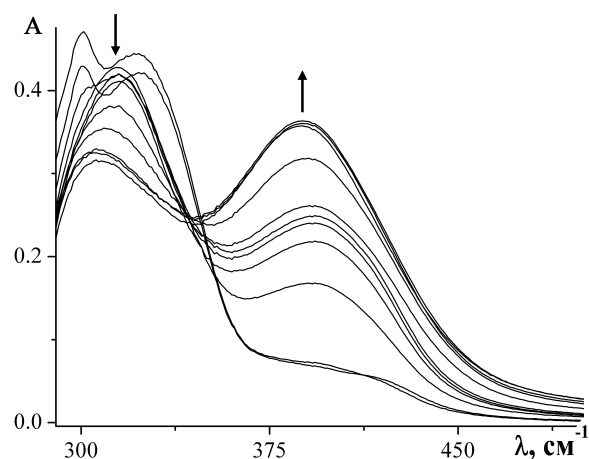


Рис. 3. Електронні спектри поглинання системи $H_3SOP-Cu(NO_3)_2$ в інтервалі рН від 2 до 12 з кроком 1. $C(H_3SOP) = C(Cu(NO_3)_2) = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

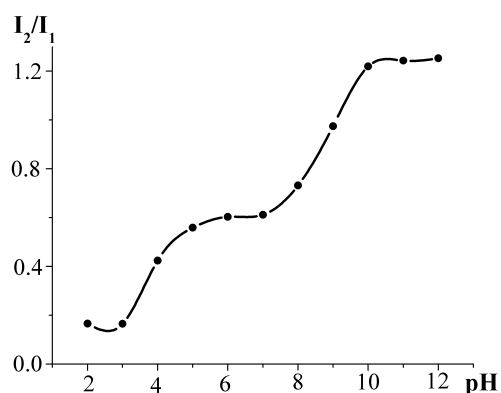


Рис. 4. Співвідношення інтенсивностей смуг поглинання при λ 388 (I_2) та 323 нм (I_1) у системі $H_3SOP-Cu(NO_3)_2$ у залежності від рН.

ном, на відміну від вільного ліганду, в системі $H_3SOP-Cu(NO_3)_2$ часткове депротонування H_3SOP відбувається вже при рН 2. Подібне полегшення депротонування при координації металу є характерним для багатьох фенол- та гідрозонвмісних лігандів [12, 15, 18–20].

Склад мідьвмісних комплексних частинок на основі H_3SOP досліджено за допомогою спектрофотометричного титрування розчину ліганду розчином $Cu(NO_3)_2$ ($5 \cdot 10^{-5}$ і $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л відповідно) та розчину $Cu(NO_3)_2$ розчином ліганду ($5 \cdot 10^{-5}$ і $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л відповідно) при сталих значеннях рН. Зміну оптичної густини розчину при довжині хвилі 388 нм проводили

за допомогою спектрофотометру Varian Cary 50. Для нівелювання впливу розведення при побудові графіків використовувались молярні коефіцієнти екстинції в перерахунку на 1 моль речовини, яку титрують. Для створення сталих значень рН застосовували 0.1 моль/л розчини біологічних буферів MOPS (рН 7) та CHES (рН 10), а також розчин HNO_3 (рН 2). Розчинником була суміш диметилсульфоксиду та води в об'ємному співвідношенні 1:1.

Результати УФ-спектрофотометричного титрування свідчать про те, що частинки зі співвідношенням металу та ліганду 1:1 існують в усьому досліджуваному інтервалі рН (рис. 5, табл. 2). Крім того, при рН 7 зареєстрована частинка зі співвідношенням металу та ліганду 2:1, а при рН 10 — 1:2. Ймовірна будова комплексних часток, що існують в системі $H_3SOP-Cu(NO_3)_2$, способи координації ліганду в їх складі, а також перетворення мідьвмісних комплексів на основі H_3SOP у розчині наведені на схемах 2, 3 відповідно. Депротонування комплексу А є оберненим і не супроводжується його реорганізацією.

Т а б л и ц я 1

Спектральні властивості систем H_3SOP та $H_3SOP-Cu(NO_3)_2$ у залежності від рН середовища

Система	рН	Імовірна частинка	$\lambda_{max 1}$	$\lambda_{max 2}$	I_2/I_1^*
			нм		
H_3SOP	2–7	H_3SOP	300	—	—
	12	$HSOP^{2-}$	303	380	0.57
$H_3SOP-Cu(NO_3)_2$	2–3	$[Cu(H_2SOP)]^+$ (А)	324	400	0.15
	6–7	$[Cu(HSOP)]$ (В)	350	393	0.58
	10–12	$[Cu(SOP)]^-$ (С)	306	388	1.12

* Співвідношення інтенсивностей смуг поглинання.

Т а б л и ц я 2

Результати УФ-спектрофотометричного титрування

рН	Співвідношення М:Л	Імовірні комплексні частки
2	1	$[Cu(H_2SOP)]^+$
7	1, 2	$[Cu(HSOP)]$, $[Cu_2(HSOP/SOP)]^{2+/+}$
10	1, 0.5	$[Cu(SOP)]^-$, $[Cu(SOP)_2]^{4-}$

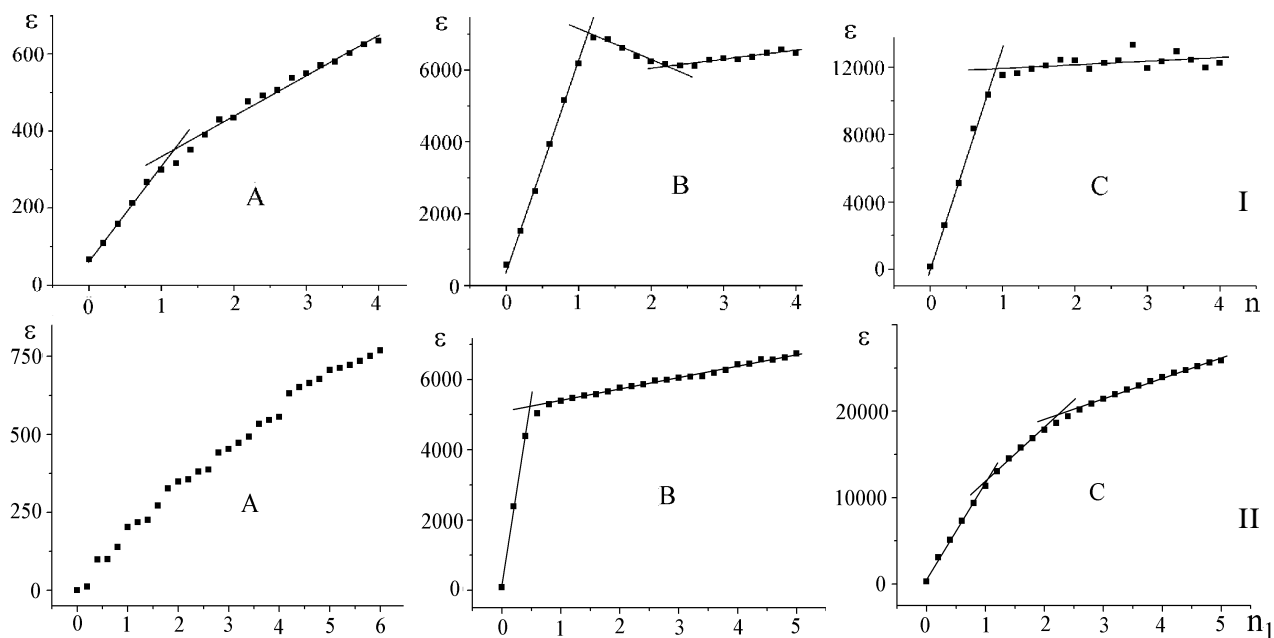


Рис. 5. Залежність коефіцієнта екстинції (ϵ) від молярного співвідношення метал : ліганд (n) — (I) та ліганд : метал (n_1) (II) при титруванні розчину H_3SOP розчином $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (I) та розчину $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ розчином H_3SOP (II) при фіксованих значеннях pH: 2 (A), 7 (B) та 10 (C). $\lambda = 400, 393$ та 388 нм відповідно.

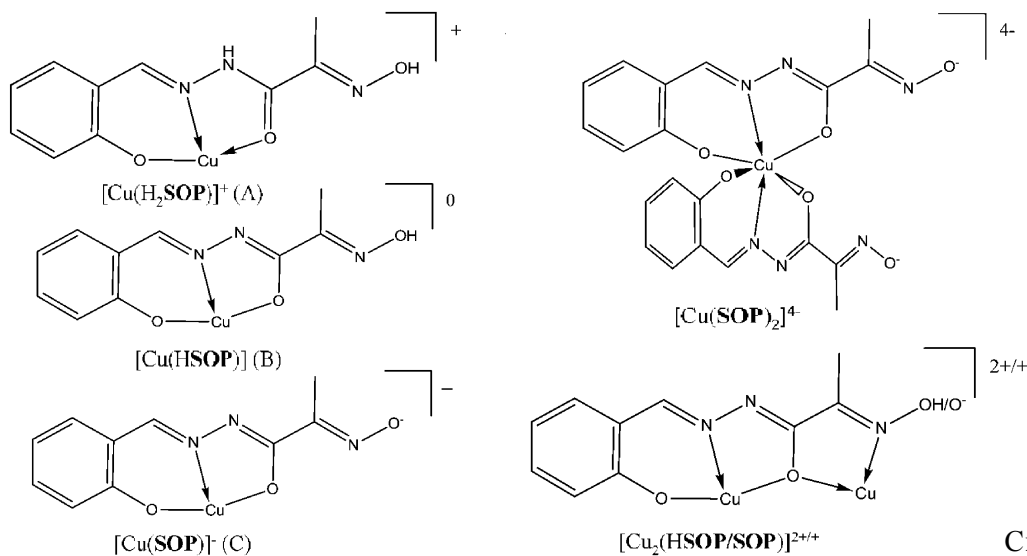


Схема 2.

За низьких концентрацій металокомплексів А–С ($<10^{-3}$ моль/л) їх розчини в сумішах вода—DMSO, вода—DMF та вода—метанол є стабільними, однак при підвищенні концентрації або використанні висолуючих агентів (діоксан, тетрагідрофуран тощо) можуть бути отримані координаційні сполуки 1–3 у вигляді темно-зелених аморфних порошків (схема 3). Всі три мета-

локомплекси є нерозчинними у воді та інших полярних розчинниках, що може бути свідченням полімерної будови даних сполук. Співвідношення металу та ліганду в сполуках 1–3 складає 1:1 і не залежить від їх співвідношення у вихідному розчині. Таким чином, на формування тієї чи іншої координаційної сполуки впливає виключно pH середовища — в сильнокисло-

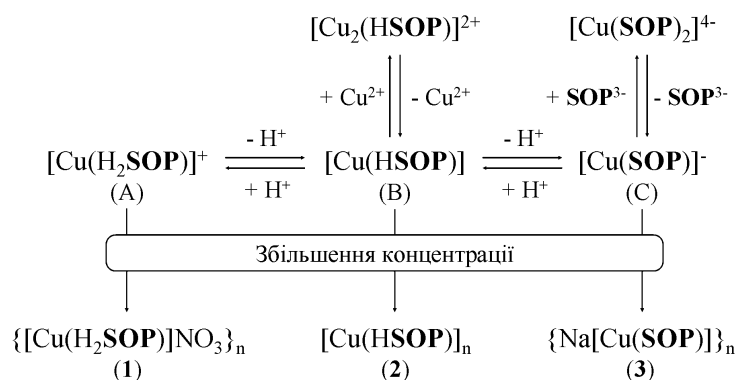


Схема 3.

му середовищі (рН ≈ 2) утворюється сполука 1, у нейтральному та слабколужному (рН 7–8) — 2, в сильнолужному (рН ≈ 11) — 3.

$\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{SOP})\text{NO}_3]_n\}$ (1). До 5 мл 0.02 моль/л розчину (0.1 ммоль) H_3SOP у метанолі додавали по черзі 5 мл розведеної (≈ 0.1 моль/л) азотної кислоти та 1 мл 0.1 моль/л розчину $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ у метанолі. До результуючого жовто-зеленого розчину при перемішуванні по краплям додавали 20 мл тетрагідрофурану, одержаний осад зеленого кольору відфільтрували, промили водою та метанолом і сушили в ексікаторі над безводним хлоридом кальцію. Вихід 0.0294 г (85 %).

Знайдено: С 34.62, Н 2.80, N 15.98. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{CuN}_4\text{O}_6$. Розраховано: С. 34.74, Н 2.92, N 16.20.

$\{[\text{Cu}(\text{HSOP})]_n\}$ (2). До суміші 5 мл 0.02 моль/л розчину (0.1 ммоль) H_3SOP у метанолі та 10 мл 0.1 моль/л водного буферного розчину MOPS (рН 8) при перемішуванні по краплям додавали 5 мл 0.02 моль/л розчину $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ у метанолі, результуючий осад зеленого кольору відфільтрували, промили водою та метанолом і

Т а б л и ц я 3

Спектральні характеристики ліганду та координаційних сполук 1–3

Сполука	ІЧ-спектри, cm^{-1}			ЕПР $H, \text{Гс}$
	$\nu(\text{CO})$ амід I	$\nu(\text{NO})$ оксимної групи	$\nu(\text{ONO})$ нітрат-йона	
H_3SOP	1659	1024	—	—
1	1600	1086	1385	—
2	1616	1070	—	3373
3	1600	1123	—	3282

сушили в ексікаторі над безводним хлоридом кальцію. Вихід 0.0266 (94 %). За умов відсутності буферного розчину вдається отримати сполуку 2, проте з меншим виходом.

Знайдено: С 42.50, Н 3.23, N 14.48. $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{CuN}_3\text{O}_3$. Розраховано: С 42.48, Н 3.21, N 14.86.

$\{\text{Na}[\text{Cu}(\text{SOP})]\}_n$ (3). Синтез проводили аналогічно до синтезу (2), однак замість буферного розчину використовували 5 мл 0.1 моль/л розчину NaOH у воді. Вихід 0.0271 г (89 %).

Знайдено: С 39.03, Н 2.99, N 13.52. $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{CuN}_3\text{NaO}_3$. Розраховано: С 39.41, Н 2.65, N 13.79.

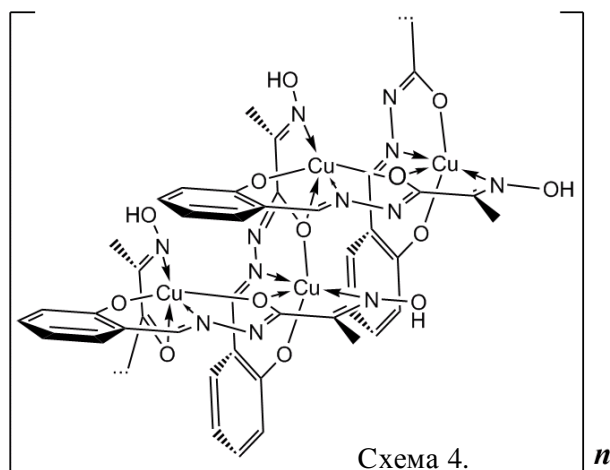
Отримані координаційні сполуки досліджені та охарактеризовані за допомогою інфрачервоної спектроскопії та спектроскопії електронного парамагнітного резонансу (ЕПР). ІЧ-спектри сполук були записані на спектрометрі Perkin Elmer Spectrum BX. ЕПР-спектри отримували на спектрометрі Bruker ESP 300E в X-частотному діапазоні (9.3 ГГц) при 120 К. Результати спектроскопічних досліджень сполук 1–3 та вихідного ліганду наведені в табл. 3.

Результати ІЧ-спектроскопічних досліджень вказують на наявність нітрат-іонів лише в одному з комплексів — сполуці 1. Крім того, в ІЧ-спектрах усіх координаційних сполук спостерігається значний низькочастотний зсув смуг $\nu(\text{C}=\text{O})$ амід I, порівняно зі спектром “вільного” ліганду, що свідчить про участь у координації амідних атомів кисню. Смуга $\nu(\text{N}-\text{O})$ оксимної групи для сполук 1–3, в порівнянні зі спектром “вільного” ліганду, зміщена в короткохвильову область, однак для 3 зсув є значно більшим, ніж для 1 та 2 (для сполуки 3 $\Delta\nu$ становить 99 cm^{-1} проти 63 та 42 cm^{-1} для 1 та 2 відповідно). Таким чином, для сполук 1 та 2 можна зробити висновок про координацію оксимної групи в протонізованій формі, для сполуки 3 — в депротонізованій [22, 23].

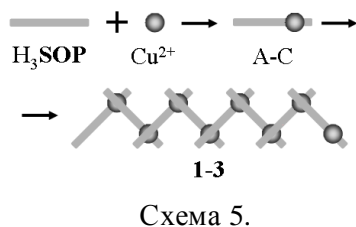
Для сполуки 1 відсутні сигнали у спектрі ЕПР, що вказує на наявність суттєвої антиферромагнітної взаємодії між атомами міді. В ЕПР-спектрах сполук 2 та 3 спостерігається один уширений сигнал, що є свідченням сильних обмінних взаємодій між мідними центрами. Виходячи з топології ліганду, можна запропонувати два

структурні мотиви, що пояснювали б наявність таких взаємодій: місткову координацію оксимної групи з утворенням структурного фрагменту Cu–N–O–Cu та місткову координацію амідного атома кисню з утворенням структурного фрагменту Cu–O–Cu. Аналіз літературних даних [18–20] дозволяє стверджувати, що для полінуклеативних лігандів оксимно-гідразонового типу другий спосіб є більш характерним. Близькість положень ліній у спектрі ЕПР для сполук 2 і 3 може бути свідченням подібності їх будови.

Таким чином, можна зробити висновок, що сполуки 1–3 є координаційними полімерами, в яких задіяні обидва донорні вузли ліганду, а сам ліганд є моно-, ди- та тридепротонованим відповідно. Топологія H_3SOP не дозволяє формувати на його основі лінійні координаційні полімери, тому сполуки 1–3, ймовірно, мають зигзагоподібну будову, як наведено на схемі 4.



На основі аналізу літературних даних [18] можна припустити, що формування сполук 1–3 відбувається за рахунок агрегації відповідних комплексних часток А–С, причому агрегація не супроводжується перегрупуванням даних частинок (схема 5).



Таким чином, здатність H_3SOP до депротонування та можливість координації в декількох депротонованих формах обумовлює широкі синтетичні можливості даного ліганду, що було продемонстровано на прикладі його взаємодії з нітратом міді (II).

РЕЗЮМЕ. С помощью УФ-спектрофотометрического титрования исследованы особенности комплексообразования полинуклеативного лиганда 2-гидроксибензилидено-2-оксиминопропангидраза (H_3SOP) с ионами меди (II). Показано, что данный лиганд способен формировать комплексные частицы различного состава в кислой, нейтральной и щелочной средах, при этом соотношение металла и лиганда в указанных частицах равно 1:1, а молекула лиганда является моно-, ди-, и тридепротонированной соответственно. Кроме того, при pH 7 зарегистрирована частица с соотношением металла и лиганда 2:1, а при pH 10 — 1:2. Синтезированы и спектрально охарактеризованы три новые координационные соединения, в которых H_3SOP координируется к ионам меди (II) в моно-, ди-, а также тридепротонированной форме.

SUMMARY. Characteristics of the complexation of polynucleative ligand 2-hydroxyimino-N'-[1-(2-hydroxyphenyl)ethylidene]propanehydrazide (H_3SOP) with copper (II) ions were investigated by UV-spectrophotometric titration. It was shown, that the present ligand is able to form different complex species in acidic, neutral and basic medium. These species reveal 1:1 metal:ligand ratio and contain ligand molecules in mono-, di- and tri-deprotonated form respectively. In addition, the species with 2:1 metal:ligand ratio were found at pH 7 and the species with 1:2 metal:ligand ratio were found at pH 10. Three complexes, in which H_3SOP is coordinated in mono-, di- and tri-deprotonated form, were synthesized and spectral characterized.

ЛІТЕРАТУРА

1. Kahn O. // Molecular magnetism. -New York: VCH, 1994. -P. 403.
2. Petty M.C., Bryce M.R., Bloor D. // Introduction to Molecular Electronics. -New York: Oxford University Press, 1995. -P. 387.
3. Holm R.H., Kennepohl P., Solomon E.I. // Chem. Rev. -1996. -**96**, № 7. -P. 2239–2314.
4. Lehn J.M. // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. -2002. -**99**, № 8. -P. 4763–4768.
5. Дворкин А.А., Фрицкий И.О., Симонов Ю.А. и др. // Докл. АН СССР. -1990. -**310**, № 1. -С. 87–90.
6. Дворкин А.А., Симонов Ю.А., Скопенко В.В. и др. // Там же. -1990. -**313**, № 1. -С. 98–101.

7. Скопенко В.В., Лампека Р.Д., Фрицкий И.О. // Там же. -1990. -**312**, № 1. -С. 123—128.
8. Лампека Р.Д., Дворкин А.А., Симонов Ю.А.и др. // Укр. хим. журн. -1989. -**55**, № 5. -С. 458—461.
9. Fritsky I.O., Koziowski H., Sadler P.J. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -1998 . -**27**, № 10. -P. 3269—3274.
10. Thompson L.K., Waldmann O., Xu Z.Q. // Coord. Chem. Rev. -2005. -**249**, № 23. -P. 2677—2690.
11. Mandal T.N., Roy S., Konar S. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -2012. -**41**, № 2. -P. 413—423.
12. Bernejo M., Fondo M., Gonzalez A. et al. // J. Ibid. -1999. -**28**, № 6. -P. 2211—2217.
13. Carcelli M., Ianelli S., Pelagatti P. // Inorg. Chim. Acta. -1999. -**292**, № 1. -P. 121—126.s
14. Ruben M., Lehn J.M., Vaughanc G. // Chem. Commun. -2003. -**39**, № 12. -P. 1338—1339.
15. Barboiu M., Ruben M., Blasen G. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. -2006. -№ 4. -P. 784—792.
16. Kanderl O.M., Koziowski H., Dobosz A. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -2005. -**34**, № 8. -P. 1428—1437.
17. Fritsky I.O., Koziowski H., Kanderl O.M. et al. // Chem. Comm. -2006. -**42**, № 39. -P. 4125—4127.
18. Moroz Yu.S., Kulon K., Haukka M. et al. // Inorg. Chem. -2008. -**47**, № 13. -P. 5656—5665.
19. Moroz Yu.S., Szyrwiel L., Demeshko S. et al. // Ibid. -2010. -**49**, № 11. -P. 4750—4752.
20. Moroz Yu.S., Demeshko S., Haukka M. et al. // Ibid. -2012. -**51**, № 14. -P. 7445—7447.
21. Plutenko M.O., Lampeka R.D., Moroz Yu.S. et al. // Acta Cryst. E. -**67**. -Pt 12. -P. o3282—o3283.
22. Kukushkin V.Yu., Tudela D., Pombeiro A.J.L. // Coord. Chem. Rev. -1996. -**156**. -P. 333—362.
23. Пешкова В.М., Савостина В.М., Иванова Е.К. // Оксимы. -М.: Наука, 1977. -С. 236.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшла 23.04.2013