

УДК 541.49

І.С.Саф'янова, І.О.Голєня, В.О.Павленко, І.О.Фрицький

ГЕТЕРОМЕТАЛІЧНІ КОМПЛЕКСИ МІДІ(II) МЕТАЛОКРАУНОВОГО ТИПУ З ТАЛІЄМ (I) ТА СВИНЦЕМ (II) НА ОСНОВІ ПІРИДИН-2-ГІДРОКСАМОВОЇ КИСЛОТИ

Синтезовано два комплекси 15-металокраунового-5 типу з інкапсульованими іонами свинцю (II) і талію (I) в середині металомакроциклічного контура, сформованого п'ятьма іонами міді (II). Комплекс $[Pb(py)Cu_5(o\text{-picHA-2H})_5(py)_5](ClO_4)_2$, де *o*-picHA — 2-піридингідроксамова кислота, виділено в кристалічній формі та досліджено методом рентгеноструктурного аналізу. Отримання комплексу 15-МС_{Cu}^{II}-5 з Tl¹⁺ підтверджено даними ESI мас-спектроскопії.

ВСТУП. Не дивлячись на те, що гідроксамові кислоти було відкрито Лоссенем ще в 1869 році [1], різноманіття їх координаційно-хімічної поведінки та біологічної активності лишалось відносно малодослідженим до початку 1980-х років, після чого з'явилась значна кількість публікацій відносно біологічної активності, методів одержання та структурної різноманітності металокомплексів на їх основі. Гідроксамові кислоти на сьогодні складають один з найбільш важливих класів слабких органічних кислот з широким спектром фармакологічних та токсикологічних властивостей [2]. В останні роки підвищений інтерес до гідроксаматних лігандів викликає їх здатність до утворення координаційних полімерів [3], а також самоорганізованих обмінних кластерів високої ядерності, насамперед, металокраунів (MC) [3–13] — структурних аналогів краун-ефірів, що містять послідовність $(-M-N-O-)_n$ замість притаманної краун-ефірам послідовності $(-C-C-O-)_n$. Внаслідок особливостей молекулярної будови α -аміногідроксамати здатні утворювати лише п'ятичленні хелатні кільця, в результаті чого відбувається формування гетерополіядерних структур типу 15-металокраун-5 (15-МС-5), в яких металомакроциклічний контур може бути утворений металами Cu(II), Ni(II), Zn(II), Mn(III) [3, 10, 11, 15], з можливістю інкапсульовання наступних іонів: Y(III) [13, 16, 17]; Na(I), Ag(I), Pb(II) [13]; Ca(II) [18, 19]; Ln(III) [4, 6, 11, 20–23], UO₂ (IV) [24–26]. За відсутності іонів металів відповідного радіусу α -аміногідроксаматні кислоти утворюють гомоядерні комплекси типу 12-МС-4 із співвідношенням мідь(II) : ліганд = 5:4 [25–29].

Одним з гідроксаматних лігандів, який найбільш широко використовувався для одержання

МС-комплексів, є піридин-2-гідроксамова кислота. На її основі отримано та структурно охарактеризовано гетерометалічні 15-МС-5 сполуки міді (II) з інкапсульованими гадолінієм (III) та європієм (III) [9], уранілом (VI) [14], натрієм (I) і кальцієм (II) [13, 30], свинцем (II) та ртуттю (II) [13]. Також було синтезовано комплекси 15-МС-5 з нікелем (II) та цинком (II) у металомакроциклічному контурі, що містять іони лантаноїдів у центральній порожнині, деякі з таких комплексів охарактеризовані структурно [30]. Щодо гетерометалічних 15-МС-5 комплексів міді (II) або інших металів з талієм (I), то дотепер в літературі не повідомлялося про одержання таких сполук або утворення відповідних частинок у розчині.

У даній статті ми представляємо синтез, структурні та спектральні характеристики 15-МС-5 комплексів міді (II) з піридин-2-гідроксамовою кислотою (*o*-picHA) складу $[M(py)_nCu_5(o\text{-picHA-2H})_5]X_m \cdot n(py)$ (*py* — піридин, L, X — ClO₄⁻), в яких інкапсульованим металом (M) є Pb²⁺ (сполука 1) та Tl¹⁺ (сполука 2).

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Синтез ліганду піридин-2-гідроксамової кислоти (*o*-picHA) здійснено згідно з опублікованою методикою [24]. Комплекси одержували, змішуючи розчини 2-піколінгідроксамової кислоти (0.138 г, 1 ммоль) з Cu(ClO₄)₂·6H₂O (0.370 г, 1 ммоль) у 2 мл метанолу та з наступним перемішуванням утвореної суміші протягом 10 хв при нагріванні. Потім до суміші додавали водні розчини Pb(ClO₄)₂·3H₂O (1) (0.092 г, 0.2 ммоль) або TlNO₃ (2) (0.053 г, 0.2 ммоль). Утворені зелені розчини відфільтровували, фільтрати залишали випаровуватися на повітрі при кімнатній температурі. Через 24 год отримували осади, які відфіль-

тровували, промивали послідовно етанолом і діетиловим ефіром та висушували на повітрі. Придатні для рентгеноструктурного аналізу кристали сполуки 1 одержували розчиненням осаду в 5 мл піридину з наступною кристалізацією методом повільної дифузії пари діетилового ефіру в розчин сполуки.

Знайдено, %: С 38.19, Н 2.81, N 11.65, Cu 14.42. $C_{70}H_{60}Cl_2Cu_5N_{18}O_{28}Pb$. Розраховано, %: С 38.26, Н 2.75, N 11.48, Cu 14.46. Вихід сполуки 1 — 62 %.

Знайдено, %: С 28.25, Н 1.36, N 12.41, Cu 25.19. $C_{30}H_{20}Cu_5N_{11}O_{13}Pb$. Розраховано, %: С 28.49, Н 1.59, N 12.19, Cu 25.12. Вихід сполуки 2 — 49 %.

Аналіз на вміст вуглецю, азоту та водню проводили з використанням аналізатора МОД-1106 фірми Carlo Erba Strumentazione.

Електроспрей (ESI) мас-спектри записували на приладі Finnigan TSQ 700. Зразки розчиняли у метанолі, концентрація розчинів становила 0.1–1 мг/мл. Іони визначали шляхом сканування в діапазоні m/z 50–1500. Для теоретичного передбачення ізотопного розподілу та інтерпретації експериментальних даних у досліджуваних сполуках використовували комп'ютерну програму Isopro 3.0.

Рентгеноструктурний аналіз здійснювали на автоматичному дифрактометрі Nonius Карра CCD методом Ψ -сканування на $MoK\alpha$ -випромінюванні. Структуру сполуки 1 розшифрували прямим методом з допомогою програми SHELXS-97 та уточнювали в повноматричному варіанті в анізотропному режимі для неводневих атомів за допомогою програми SHELXL-97 [35]. Атоми водню локалізували об'єктивно з диференційних Фур'є-синтезів, їх позиційні та ізотропні термальні параметри включалися в подальші стадії уточнення. Координати С–Н-протонів розраховували з ідеалізованої геометрії відповідних груп, до яких вони входили. Основні експериментальні дані наведено в табл. 1.

$[Pb(py)Cu_5(o-picHA-2H)_5(py)_5](ClO_4)_2 \cdot 3Py$ (1). Повільна дифузія діетилового ефіру в піридиновий розчин комплексу $[PbCu_5(o-picHA-2H)_5](ClO_4)_2$ приводить до утворення продукту $[Pb(py)Cu_5(o-picHA-2H)_5(py)_5](ClO_4)_2 \cdot 3Py$ (рис. 1). Сполука 1 складається з двозарядного катіонного гете-

Т а б л и ц я 1

Основні кристалографічні дані $[Pb(py)Cu_5(o-picHA-2H)_5(py)_5](ClO_4)_2$

Параметри	Значення
Формула	$C_{145}H_{124}Cl_4Cu_{10}N_{37}O_{36}Pb_2$
ММ/г·моль ⁻¹	4152.39
Просторова група	<i>P</i> -1 (2)
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	16.9166(2), 17.2843(2), 17.7926(3)
α , β , γ , град	101.029(1), 116.031(1), 109.131(1)
<i>V</i> , Å ³	4057.78(10)
<i>Z</i>	1
ρ (розрахунок), г·см ⁻³	1.69916
wR_2 (всі дані)	0.0956

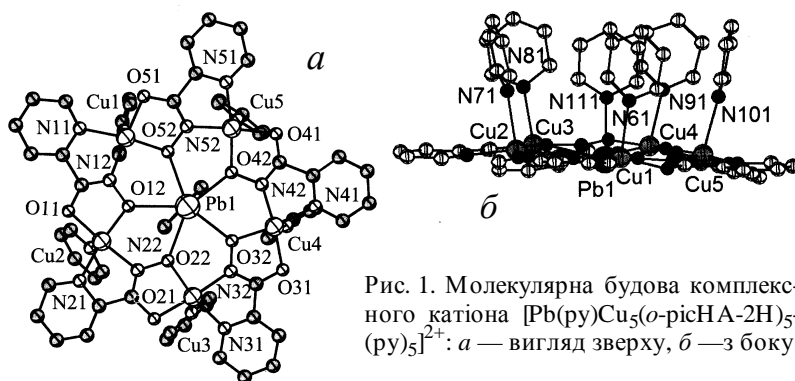


Рис. 1. Молекулярна будова комплексного катіона $[Pb(py)Cu_5(o-picHA-2H)_5(py)_5]^{2+}$: *a* — вигляд зверху, *б* — з боку.

рометалічного комплексу $[Pb(py)Cu_5(o-picHA-2H)_5(py)_5]^{2+}$, позасферних перхлорат-аніонів і сольватованих молекул піридину та проявляє молекулярну топологію 15-металокраун-5 з інкапсульованим іоном свинцю всередині металомакроциклічної порожнини. Комплексний катіон має куполоподібну конформацію. Відхилення атомів від визначеної ними середньоквадратичної площини знаходяться в межах 0.008(1) (Cu5)—0.029(1) Å (Cu2).

Іони міді, координовані молекулами піридину в аксіальних позиціях, мають к.ч. 5 та викривлено тетрагонально-пірамідальне оточення (τ_{1-5} у межах 0.059–0.172) [32]. Екваторіальну площину утворюють донорні атоми кисню та нітрогену, що належать двом різним гідроксаматним лігандам. Відстані Cu–N знаходяться в межах 1.924(10)–2.024(6) Å, а Cu–O — в діапазоні 1.902(7)–1.960(7) Å (табл. 2). В аксіальних позиціях зна-

ходяться піридинові атоми азоту, відстані Cu–N лежать у межах 2.313(12)–2.388(12) Å та є коротшими за відстані Cu–N в описаній структурі сполуки $[PbCu_5(рiсhа)_5(ру)_6](NO_3)_2$ [13]. Міжметальні відстані Pb...Cu складають 3.881(1)–4.027(1), Cu...Cu — 4.614(2)–4.647(2) Å.

Іон свинцю координований п'ятьма атомами кисню в екваторіальній площині та піридиновим іоном нітрогену в аксіальній позиції. Координаційне число Pb(II) дорівнює 6, координаційний поліедр — викривлена пентагональна піраміда. Радіус порожнини металокрауна є більшим порівняно з радіусом опублікованої структури, який дорівнює 1.15 Å [13], та становить 1.19 Å [23], що є ідеальним для шестикоординованого іона Pb(II) (1.19 Å). Екваторіальну площину координаційної сфери центральних іонів формують орієнтовані до центру донорні атоми кисню гідроксаматних груп. Екваторіальні відстані Pb–O знаходяться в діапазоні 2.480(6)–2.568(6) Å та є дещо коротшими за відстані Pb–O в структурі [13], які складають 2.491(3)–2.590(3) Å. Аксіальна відстань Pb–N_{ру} для комплексу 1 дорівнює 2.478(5) Å. Вихід іона свинцю з площини гідроксаматних кисенів у бік, протилежний до координованого піридину, дорівнює 0.424 Å та є меншим на 0.052 Å від описаної раніше структури [13]. Молекула піридину, зв'язана з центральним атомом порожнини, і п'ять молекул піридину, координовані до іонів міді (II), розташовані по одну сторону металомакроциклу.

У випадку комплексу з талієм (I) нам не вдалося отримати придатні для рентгеноструктурного аналізу кристали. Індивідуальність одержаної сполуки підтверджується задовільними результатами елементного аналізу, а також даними електроспрей мас-спектру, інтерпретація якого підтвердила присутність молекулярного іона досліджуваного металокраунового комплексу та квазімолекулярних іонів.

Оскільки, за нашим припущенням, у молекулі поліядерного комплексу містяться п'ять атомів міді (II) та один атом талію (I), основним критерієм пошуку можливих його фрагментів став характерний ізотопний розподіл сигналів. В електроспрей мас-спектрі комплексу 2 спостерігаються два інтенсивних сигнали, один з яких з $m/z = 1201.7$ відповідає однозарядній комплексній частинці складу $[TlCu_5(o-рiсhа-2H)_5]^+$ (рис.

Т а б л и ц я 2

Основні довжини зв'язків (Å) та величини кутів (град) у структурі $[Pb(ру)Cu_5(o-рiсhа-2H)_5(ру)_5](ClO_4)_2$

Зв'язок	Довжина зв'язку	Кут	Величина кута
Pb(1)–O(111)	2.478(5)	N(12)–Cu(1)–O(52)	91.91(23)
Pb(1)–O(2)	2.480(6)	N(11)–Cu(1)–O(51)	102.23(32)
Pb(1)–O(12)	2.569(7)	N(11)–Cu(1)–N(12)	80.03(34)
Pb(1)–O(22)	2.523(6)	O(51)–Cu(1)–O(52)	84.53(27)
Pb(1)–O(32)	2.520(8)	N(22)–Cu(2)–O(12)	91.65(29)
Pb(1)–O(52)	2.542(7)	N(21)–Cu(2)–O(11)	102.04(35)
Cu(1)–N(11)	2.019(10)	N(21)–Cu(2)–N(22)	80.29(34)
Cu(1)–N(12)	1.983(7)	O(11)–Cu(2)–O(12)	84.84(29)
Cu(1)–O(51)	1.951(6)	N(32)–Cu(3)–O(22)	90.92(33)
Cu(1)–O(52)	1.918(7)	N(31)–Cu(3)–O(21)	102.38(36)
Cu(2)–N(21)	1.991(8)	N(31)–Cu(3)–N(32)	79.99(37)
Cu(2)–N(22)	1.993(9)	O(21)–Cu(3)–O(22)	84.76(32)
Cu(2)–O(11)	1.943(9)	N(42)–Cu(4)–O(32)	92.32(23)
Cu(2)–O(12)	1.913(5)	N(41)–Cu(4)–O(31)	101.88(29)
Cu(3)–N(31)	2.003(10)	N(41)–Cu(4)–N(42)	79.40(34)
Cu(3)–N(32)	1.968(8)	O(31)–Cu(4)–O(32)	83.73(27)
Cu(3)–O(21)	1.960(6)	N(52)–Cu(5)–O(2)	91.90(31)
Cu(3)–O(22)	1.907(8)	N(51)–Cu(5)–O(41)	102.25(33)
Cu(4)–N(41)	2.025(6)	N(51)–Cu(5)–N(52)	80.34(35)
Cu(4)–N(42)	1.924(7)	O(3)–Cu(5)–O(12)	84.25(29)
Cu(4)–O(31)	1.952(8)	O(12)–Pb(1)–O(52)	69.41(21)
Cu(4)–O(32)	1.935(6)	O(52)–Pb(1)–O(2)	70.81(21)
Cu(5)–N(51)	1.996(9)	O(2)–Pb(1)–O(32)	72.86(21)
Cu(5)–N(52)	1.964(7)	O(32)–Pb(1)–O(22)	70.88(23)
Cu(5)–O(2)	1.902(7)	O(22)–Pb(1)–O(12)	70.15(19)
Cu(5)–O(42)	1.961(7)		
Cu(1)–N(61)	2.319(11)		
Cu(2)–N(71)	2.338(17)		
Cu(3)–N(81)	2.332(7)		
Cu(4)–N(91)	2.313(12)		
Cu(5)–N(101)	2.371(15)		

2). Характер розподілу піків в експериментальному ізотопному патерні майже ідеально співпадає з розрахованим. Другий інтенсивний сигнал при $m/z = 518.4$ відповідає двозарядному катіону $[CaCu_5(o-руMHA-2H)_5]^{2+}$ і є характерним для багатьох раніше досліджених металокрауно-

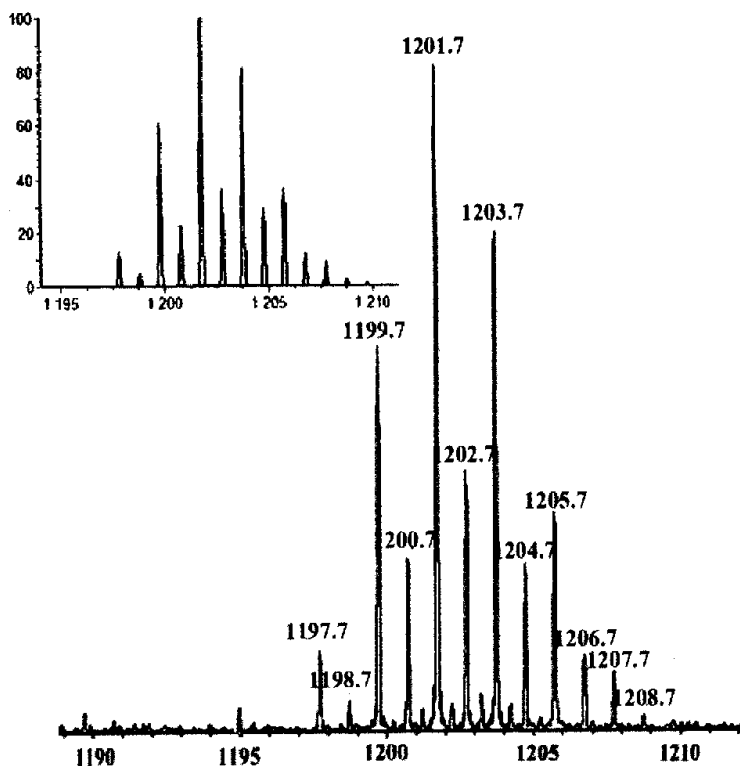


Рис. 2. Фрагмент ESI мас-спектру, який відповідає сигналу частинки $\{[TlCu_5(o\text{-picHA-2H})_5]^+\}$, $m/z = 1202.7$; на вкладці — розрахований ізотопний патерн (сполука 2).

вих комплексів на основі *o*-picHA, в яких через присутність домішкових кількостей солей кальцію проявляється даний сигнал, що характеризується високою чутливістю в ESI мас-спектрах.

Таким чином, отримано та ідентифіковано два комплекси 15-металокраунового-5 типу. В структурі сполуки 1 прослідковується незначне зменшення на 0.01–0.02 Å екваторіальних та аксіальних відстаней Pb–O та Pb–N порівняно з раніше описаною структурою та збільшення радіуса металомакроциклічної порожнини на 0.04 Å [13].

РЕЗЮМЕ. Синтезовані два комплекси 15-металокраунового-5 типу з інкапсульованими іонами свинця (II) і таллія (I) в середині металомакроциклічного контура, образованного п'ятью іонами міді (II). Комплекс $[Pb(py)Cu_5(o\text{-picHA-2H})_5(py)_5](ClO_4)_2$, где *o*-picHA — 2-пиридингидрооксамовая кислота, выделен в кристаллическом виде и исследован методом рентгеноструктурного анализа. Получение комплекса 15- MCu^{II-5} с Tl^{I+} было подтверждено данными ESI масс-спектропии.

SUMMARY. Two complexes of 15-MC-5 type with lead (II) and thallium (I) ions encapsulated in the metalomacrocyclic cavity formed by five copper (II) ions were synthesized. The $[Pb(py)Cu_5(o\text{-picHA-2H})_5(py)_5](ClO_4)_2$, where *o*-picHA — 2-pyridinhydroxamic acid, was obtained in crystalline form and studied by X-ray analysis. The receipt of 15- MCu^{II-5} with Tl^I was proved by ESI mass spectroscopy.

ЛІТЕРАТУРА

1. Lossen H. // Justus Liebig's Ann. Chem. -1869. -150, № 3. -P. 314–322.
2. Marmion C.J., Parker J.P., Nolan K.B. // Comprehensive Inorg. Chem. II: From Elements to Applications / Eds. Jan Reedijk and Kenneth Poeppelmeier. -Dublin: Elsevier, 2013. -Vol. 3. -P. 684–708.
3. Mulcahy C., Dolgushin F.M., Krot K.A. et al. // Dalton Trans. -2005. -№11. -P. 1993–1998.
4. Pecoraro V.L., Stemmler A.J., Gibney B.R. et al. // Metallocrowns: A New Class of Molecular Recognition Agents in Prog. Inorg. Chem. / Ed. K.Karlin. -New York: Pergamon Press, 1996. -45, № 2. -P. 83–177.
5. Parac-Vogt T.N., Pacco A., Nockemann P.S. et al. // Chem. Eur. J. -2005. -12, № 1. -P. 204–210.
6. Bodwin J.J., Cutland A.D., Malkani R.G., Pecoraro V.L. // Coord. Chem. Rev. -2001. -216–217. -P. 489–512.
7. Beissel T., Powers R.E., Parac T.N., Raymond K.N. // J. Amer. Chem. Soc. -1999. -121, № 17. -P. 4200–4206.
8. Gibney B.R., Pecoraro V.L. // Inorg. Synth. / Ed. D.Coucovanis. -New York: McGraw-Hill Book Company, 2002. -33, № 2. -P. 70–74.
9. Stemmler A.J., Kampf J.W., Kirk M.L. et al. // Inorg. Chem. -1999. -38, № 12. -P. 2807–2817.
10. Jankolovits J., Kampf J.W., Pecoraro V.L. // Polyhedron. -2013. -52. -P. 491–499.
11. Mezei G., Zaleski C.M., Pecoraro V.L. // Chem. Rev. -2007. -107, № 11. -P. 4933–5003.
12. Lim C.S., Jankolovits J., Zhao P. et al. // Inorg. Chem. -2011. -50, № 11. -P. 4832–4841.
13. Seda S.H., Janczak J., Lisowski J. // Eur. J. Inorg. Chem. -2007. -№ 19. -P. 3015–3022.
14. Seda S.H., Janczak J., Lisowski J. // Inorg. Chem. Commun. -2006. -9, № 11. -P. 792–796.
15. Stemmler A.J., Kampf J.W., Pecoraro V.L. // Angew. Chem. -1996. -34–35, № 23. -P. 2841–2843.
16. Zaleski C.M., Cutland-VanNoord A.D., Kampf J.W., Pecoraro V.L. // Cryst. Growth Des. -2007. -7, № 6. -P. 1098–1105.
17. Mezei G., Kampf J.W., Pan S. et al. // Chem. Commun. -2007. -№ 11. -P. 1148–1150.
18. Tegoni M., Furlotti M., Tropiano M. et al. // Inorg. Chem. -2010. -49, № 11. -P. 5190–5201.
19. Stemmler A.J., Barwinski A., Baldwin M.J. et al. // J.

- Amer. Chem. Soc. -1996. -**118**, № 47. -P. 11962, 11963.
20. *Tegoni M., Remelli M.* // *Coord. Chem. Rev.* -2012. -**256**, № 1-2. -P. 289—315.
21. *Jankolovits J., Lim C.-S., Mezei G. et al.* // *Inorg. Chem.* -2012. -**51**, № 8. -P. 4527—4538.
22. *Grant J.T., Jankolovits J., Pecoraro V.L.* // *Ibid.* -2012. -**51**, № 15. -P. 8034—8041.
23. *Zaleski C.M., Lim C.S., Cutland-Van N. et al.* // *Ibid.* -2011. -**50**, № 16. -P. 7707—7717.
24. *Cutland A.D., Malkani R.G., Kampf J.W., Pecoraro V.L.* // *Angew. Chem.* -2000. -**39**, № 15. -P. 2689—2691.
25. *Pacco A., Parac-Vogt T.N., van Besien E. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* -2005. -№ 16. -P. 3303—3310.
26. *Seda S.H., Janczak J., Lisowski J.* // *J. Inorg. Chim. Acta.* -2006. -**359**, № 4. -P. 1055—1063.
27. *Parac-Vogt T.N., Pacco A., Gorller-Walrand C., Binne-mans K.* // *J. Inorg. Biochem.* -2005. -**9**, № 2. -P. 497—504.
28. *Careri M., Dallavalle F., Tegoni M., Zagnoni I.* // *Ibid.* -2003. -**93**, № 3-4. -P.174—180.
29. *Tegoni M., Dallavalle F., Belosi B., Remelli M.* // *Dalton Trans.* -2004. -№ 9. -P. 1329—1333.
30. *Choong-Sun Lim, Tegoni M., Jakusch T. et al.* // *Inorg. Chem.* -2012. -**51**, № 21. -P. 11533—11540.
31. *Sheldrick G.M.* SHELXS-97 and SHELXL-97. -University of Gottingen, 1997.
32. *Addison A.W., Rao T.N., Reedjik J. et al.* // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* -1984. -№ 7. -P. 1349—1356.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшла 08.09.2014