

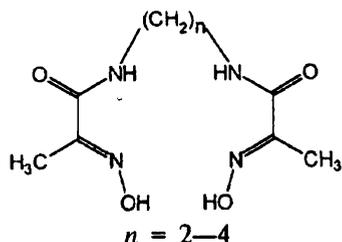
УДК 541.49

И. О. Фрицкий, В. В. Скопенко, Е. В. Присяжная, В. А. Калибачук

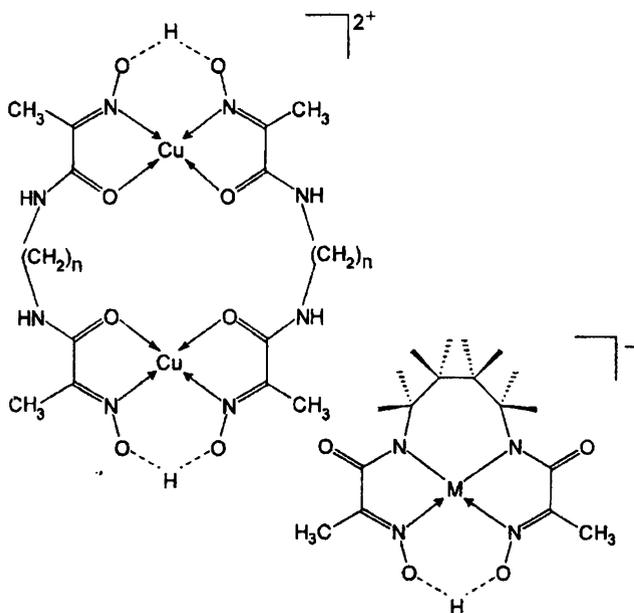
КООРДИНАЦИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ НИКЕЛЯ (II) И МЕДИ (II) С ТЕТРАДЕНТАТНЫМИ АМИДНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ 2-ОКСИМИНОПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Синтезированы и исследованы методами ИК-, ЭПР-, электронной спектроскопии и магнетохимии комплексы никеля (II) и меди (II) с тетрадентатными оксимсодержащими лигандами — производными алифатических диаминов и 2-оксиминопропионовой кислоты (H_4L) состава $M(H_2L) \cdot nH_2O$. Установлено, что лиганды координированы *bis*(бидентатно) через атомы азота оксимных и депротонированных амидных групп, связывая при этом ионы металлов в полимерные цепи.

Ранее [1—3] сообщалось о синтезе и свойствах координационных соединений никеля (II) и меди (II) с тетрадентатными лигандами — производными 2-оксиминопропионовой кислоты и алифатических диаминов (H_4L):



Указанные лиганды могут входить во внутреннюю сферу координационных соединений в виде различных ионных форм, образуя при этом как катионные, так и анионные комплексы:



Настоящая работа посвящена синтезу и изучению нейтральных комплексов меди (II) и никеля (II) с рассматриваемыми лигандами.

В работе применялись коммерческие реактивы, которые использовались без дальнейшей очистки. Элементный анализ (C, H, N) проводили на автоматическом анализаторе фирмы "Carlo Erba" (Италия), анализ на содержание металлов — атомно-абсорбционным методом, предварительно разложив навески комплексов нагреванием с концентрированной азотной кислотой. ИК-спектры поглощения (таблетки с KBr) снимали на спектрометре "Perkin-Elmer 180" в диапазоне $400-4000\text{ см}^{-1}$. Спектры диффузного отражения (СДО) поликристаллических комплексов записывали на спектрометре "Beckman UV-5240". ЭПР-спектры порошкообразных образцов регистрировали на спектрометре "Bruker ESP-300E" (X-полоса, 9,3 ГГц) при 120 К. Измерение магнитной восприимчивости проводили по методу Фарадея в интервале температур 78—300 К. Поправки на диамагнитную восприимчивость рассчитывали с использованием констант Паскаля [4]. При пересчете экспериментальных значений восприимчивости учитывали также температурно-независимый парамагнетизм атомов меди ($60 \cdot 10^{-6}\text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$).

Лиганды *bis*(2-оксиминопропионил)-1,2-диаминоэтан (H_4pen) и *bis*(2-оксиминопропионил)-1,4-диаминобутан (H_4rab) синтезировали согласно методикам [1, 5].

$Cu(H_2pen) \cdot 2H_2O$ (1a) и $Cu(H_2rab) \cdot H_2O$ (1б). Навеску $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ (0,220 г, 1 ммоль), растворенную в 20 мл воды, добавляли к нагретому до 90°C водному раствору H_4pen (0,230 г, 1 ммоль) или H_4rab (0,258 г, 1 ммоль), соответственно. Полученные смеси нагревали при $80-90^\circ\text{C}$ в течение 15 мин. Образовавшиеся при охлаждении розовые осадки отфильтровывали, промывали водой, ацетоном и высушивали в вакуум-эксикаторе над $CaCl_2$.

Ia. Найдено, %: С 29.25; Н 4.81; N 16.68; Cu 19.61. $CuC_8H_{12}N_4O_4 \cdot 2H_2O$. Вычислено, %: С 29.31; Н 4.92; N 17.09; Cu 19.39.

Iб. Найдено, %: С 35.89; Н 5.12; N 16.81; Cu 19.07. $CuC_{10}H_{16}N_4O_4 \cdot 2H_2O$. Вычислено, %: С 35.55; Н 5.37; N 16.58; Cu 18.81.

$Ni(H_2pen) \cdot H_2O$ (IIa) и $Ni(H_2pab) \cdot 3H_2O$ (IIб).

1.5 мл 2М водного раствора LiOH добавляли при перемешивании к навеске $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.291 г, 1 ммоль), растворенной в 10 мл воды. Полученный гидроксид никеля (II) отфильтровывали, суспендировали в 10 мл воды и приливали к нагретому до 90 °С водному раствору H_4pen (0.230 г, 1 ммоль) или H_4pab (0.258 г, 1 ммоль) соответственно. Полученные смеси нагревали при 90 °С при постоянном перемешивании в течение 1 ч. После охлаждения реакционных смесей образовавшиеся ярко-желтые осадки отфильтровывали, промывали последовательно водой, ацетоном, эфиром и затем высушивали на воздухе.

IIa. Найдено, %: С 31.33; Н 4.36; N 17.98; Ni 18.51. $NiC_8H_{14}N_4O_5$. Вычислено, %: С 31.54; Н 4.63; N 18.37; Ni 19.25.

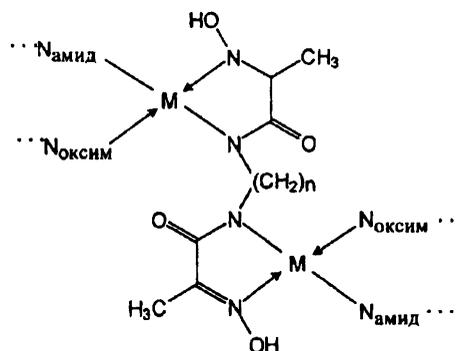
IIб. Найдено, %: С 32.16; Н 5.72; N 14.95; Ni 15.68. $NiC_{10}H_{22}N_4O_7$. Вычислено, %: С 32.55; Н 6.01; N 15.18; Ni 15.91.

Соединения Ia, Iб, IIa, IIб практически не растворимы в воде, ДМСО, ДМФА и прочих органических растворителях.

Существенный высокочастотный сдвиг полос поглощения $\nu N-O$ в ИК-спектрах всех синтезированных комплексов по сравнению с величинами, обнаруженными в спектрах "свободных" лигандов (таблица), свидетельствует о координации протонированных оксимных групп через атом азота [6]. Острые пики, характерные для валентных колебаний $\nu N-H$ вторичных амидогрупп, а также полосы "Амид II", присутствующие в спектрах оксимов, не обнаруживаются в спектрах комплексов. Это свидетельствует о том, что полу-

ченные комплексы содержат в своем составе только депротонированные координированные амидные группы [7]. Небольшие величины низкочастотных сдвигов полос поглощения "Амид I" в спектрах комплексов подтверждают данный вывод [1, 8]. Таким образом, лиганды в составе комплексов являются двукратно депротонированными, а сами комплексы — нейтральными, что согласуется с данными элементного анализа. На основании ИК-спектральных данных можно заключить, что лиганды координированы тетрадентатно через атомы азота амидных и оксимных групп.

Положение максимумов отражения в СДО соединений Ia и IIб (таблица) свидетельствует о наличии в их составе хромофора CuN_4 [9]. В СДО комплекса IIa наблюдаются полосы при 413 и 363 нм (для IIб — 413 и 367 нм), относимые к переходам ν_1 и ν_2 иона Ni^{2+} в плоскоквадратном окружении [9]. Принимая во внимание практическую нерастворимость всех синтезированных соединений как в воде, так и в органических растворителях, наиболее вероятно предположить реализацию бис-{N(оксим), N(амид)} координации, приводящей к полимерному строению комплексов:



ЭПР-спектры комплексов Ia и Iб различаются по симметрии (таблица) и отчетливо отражают влияние полиметиленовой группы $-(CH_2)_n-$ на геометрию координационной сферы. Наличие бо-

Спектральные и магнетохимические характеристики синтезированных комплексов

Соединение	Полосы поглощения в ИК-спектрах, cm^{-1}				Максимумы в СДО, нм	Параметры ЭПР	$\mu_{эф}$, В.М.
	$\nu N-O$	$\nu C=O$, Амид I	$\nu O-H$	$\nu N-H$			
H_4pen	1022	1624	3238	3416			
H_4pab	1019	1628	3175	3378			
$Cu(H_2pen) \cdot 2H_2O$ (Ia)	1147	1591	3268	—	339*, 529	$g_1 = 2.046, g_2 = 2.082, g_3 = 2.120$	1.83
$Cu(H_2pab) \cdot H_2O$ (Iб)	1144	1605	3255 ш	—	526 пл	$g_1 = 2.190, g_1 = 2.060$	1.86
$Ni(H_2pen) \cdot H_2O$ (IIa)	1164	1600	3270 ш	—	363*, 413 пл	—	—
$Ni(H_2pab) \cdot 2H_2O$ (IIб)	1159	1605	3390 ш	—	367*, 413 пл	—	—

* Полосы переноса заряда.

лее короткой цепи $-(CH_2)_2-$ в Ia производит существенный стерический эффект, что ведет к заметным искажениям в координационной сфере. Величины эффективных магнитных моментов комплексов Ia и Ib (1.83 и 1.86 М.Б. соответственно) близки к чисто спиновому значению для иона меди (II) и не изменяются в температурном интервале 78—300 К. Это свидетельствует об отсутствии заметных обменных взаимодействий в комплексах и хорошо согласуется с предложенной структурой, не предполагающей наличия мостиковых групп для реализации сверхобмена между парамагнитными центрами, которые оказываются пространственно отдаленными друг от друга.

Таким образом, исследуемые тетраденатные лиганды в составе комплексных соединений никеля (II) и меди (II) могут проявлять три различные способа координации. В слабокислых средах (рН 3—4) с ионами меди образуются биядерные комплексы состава $[Cu(H_2L)(An) \cdot nH_2O]_2$ ($An = NO_3^-, ClO_4^-$), в которых лиганд координирован бис(биденатно) через атомы кислорода амидной и азота оксимной групп. В щелочных водных и спиртовых растворах образуются плоскоквадратные анионные комплексы $Cat[M(HL)] \cdot nH_2O$ (Cat — катион щелочного металла, $M = Ni^{2+}, Cu^{2+}$), в которых тетраденатно координированный лиганд приобретает псевдомакроциклическую конформацию за счет образования короткой внутримолекулярной водородной связи между оксимными атомами кислорода. Наконец, из водных растворов с рН, близким к нейтральному, выделяются нерастворимые координационные полимеры состава $M(H_2L) \cdot nH_2O$, в которых лиганды координированы

бис(биденатно) через атомы азота оксимных и депротонированных амидных групп, связывая при этом ионы металлов в полимерные цепи.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано та досліджено методами ІЧ-, ЕПР-, електронної спектроскопії та магнетохімії комплекси нікелю (II) та міді (II) з тетраденатними оксимвмісними лігандами — похідними аліфатичних діамінів і 2-оксिमінопропіонової кислоти (H₄L) складу $M(H_2L) \cdot nH_2O$. Встановлено, що ліганди координовані бис(биденатно) через атоми азоту оксимних та депротонованих амідних груп, зв'язуючи при цьому іони металів у полімерні ланцюги.

SUMMARY. Neutral complexes of nickel (II) and copper (II) with tetradentate oxime-containing ligands — derivatives of aliphatic diamines and 2-hydroxyiminopropanoic acid (H₄L) of composition $M(H_2L) \cdot nH_2O$ have been synthesised and investigated by means of IR, EPR, electronic spectroscopy and magnetochemistry. It was established that the ligands are coordinated in a bis(bidentate) mode via the nitrogen atoms of the oxime and deprotonated groups thus linking the metal ions into polymeric chains.

1. Duda A. M., Karaczyn A., Kozłowski H. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -1997. -P. 3853—3859.
2. Fritsky I. O., Kozłowski H., Prisyazhnaya E. V. et al. // Ibid. -1998. -P. 1535—1536.
3. Fritsky I. O., Kozłowski H., Prisyazhnaya E. V. et al. // Ibid. -1998. -P. 3629—3633.
4. Earnshaw A. Introduction to Magnetochemistry. -London; New York: Academ. Press, 1968.
5. Lau H.-P., Gutsche C. D. // J. Amer. Chem. Soc. -1978. -100. -P. 1857—1864.
6. Keeney M. E., Osseo-Asare K., Wood K. A. // Coord. Chem. Rev. -1984. -59. -P. 141—175.
7. Скопенко В. В., Лампека Р. Д., Фрицкый И. О. // Докл. АН СССР. -1990. -312, № 1. -С. 123—128.
8. Fritsky I. O., Lampeka R. D., Skopenko V. V. et al. // Z. Naturforsch. -1993. -48b. -P. 270—276.
9. Lever A.B.P. Inorganic Electronic Spectroscopy (second edition). -Elsevier Sci. Publ. B. V. -1984. -Chap. 6.

Киевский университет им. Тараса Шевченко
Государственный технический университет строительства и архитектуры, Киев
Национальный медицинский университет им. А. А. Богомольца, Киев

Поступила 11.11.98

УДК 535.372:541.49:546.66

С. Б. Мешкова

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОЧАСТОТНЫХ КОЛЕБАНИЙ ЛИГАНДА И РАСТВОРИТЕЛЯ НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ ТЕНОИЛТРИФТОРАЦЕТОНАТА ИТТЕРБИЯ (III)

Исследовано влияние высокочастотных колебаний β -дикетона (L) и растворителя на дезактивацию возбужденного состояния иона Yb в двойном и разнолигандном, включающем также 1,10-фенантролин (Фен), комплексах его с теноилтрифторацетоном. Показано, что к уменьшению квантового выхода люминесценции иона Yb в двойном комплексе (YbL₂) могут приводить потери энергии как в лиганде, так и в ионе Yb, которые определяются высокочастотными колебаниями центральной C—N группы β -дикетона. Введение в молекулу β -дикетоната Yb нейтрального лиганда — органического основания (Фен) — улучшает экранирование центрального иона и обеспечивает практически полный перенос поглощенной лигандом энергии к иону иттербия.

© С. Б. Мешкова, 2000