

УДК 541.49

Р.Д. Лампека, С.В.Павлова, И.О. Фрицкий, Т.С. Искендеров, В.В. Скопенко

АНИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ (II) С ОКСИМАМИ ПИРУВИЛАМИНОКИСЛОТ

Синтезированы и исследованы методами ИК-, электронной, ЭПР-спектроскопии и электроспрей масс-спектрометрии 7 новых анионных координационных соединений меди (II) с оксимами пирувиламинокислот. Показано, что лиганды входят в состав комплексов в виде трехзарядных анионов. Установлено, что комплексы имеют биядерное строение, при этом ионы меди (II) связаны двумя оксиматными (–N,O–) мостиками.

В последние годы оксимы пирувиламинокислот ($L, CH_3-C(=NOH)-C(=O)-NH-CH(R)-COOH$)^{*} привлекают внимание исследователей как перспективный класс полидентатных лигандов, способных образовывать с ионами переходных металлов устойчивые координационные соединения различных типов [1–6]. Ранее было показано, что оксимы пирувиламинокислот могут входить в состав комплексов 3d-металлов как в качестве нейтральных лигандов [2], так и одно- [3, 6], двух- [3] и трехзарядных [1, 4] ацидолигандов. При этом они способны к депротонированию карбоксильной, амидной и оксимной группы. В большинстве описанных ранее соединений оксимы пирувиламинокислот проявляли тридентатный {N(оксим), N(амид), O(карбоксилат)} [1, 3, 4] либо, в случае координационных полимеров, бидентатно-мостиковый {N(оксим), O(амид)}; {O(карбоксилат)} способ координации [5–7]. Несмотря на наличие в составе оксимов пирувиламинокислот двух эффективных донорных групп, способных к мостиковой координации (оксимной и карбоксильной), до настоящего времени не сообщалось о получении дискретных би- и полиядерных соединений на основе L.

Настоящая работа посвящена синтезу и результатам исследования анионных координационных соединений меди (II) с оксимами пирувиламинокислот, имеющих биядерное строение.

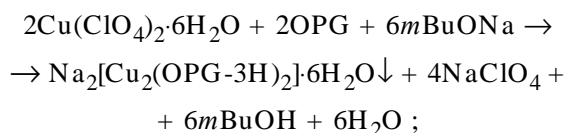
Координационные соединения меди (II) состава $Cat_2[Cu_2(L-3H)_2] \cdot nH_2O$ ($Cat^+ = Na^+, K^+, NH_4^+, Tl^+$; $n = 4$ или 6) были синтезированы как из водных, так и неводных сред. $Na_2[Cu_2(OPG-3H)_2] \cdot 6H_2O$ получали смешиванием раствора $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (1.5 ммоль) в 5 мл этанола с раствором OPG (1.5

ммоль) в 15 мл этанола и с последующим добавлением этанольного раствора *трет*-бутилата натрия (4.5 ммоль) при температуре 50–60 °С. После добавления основания из раствора выделялся темно-зеленый осадок, который отфильтровывали, промывали этанолом, затем ацетоном и высушивали в вакуум-эксикаторе. Выход после перекристаллизации из смеси вода—этанол (3:1) составил 75 %.

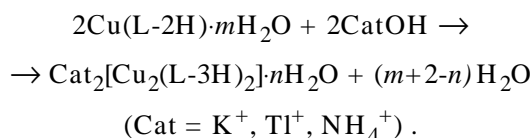
Комплексы состава $(NH_4)_2[Cu_2(L-3H)_2] \cdot 4H_2O$ ($L = OPG, OPA$) получали растворением навески соответствующих внутрикмоплексных соединений состава $Cu(L-2H) \cdot mH_2O$ [3] в 25 %-м водном растворе аммиака с последующим кипячением смеси (30 мин) на водяной бане. После упаривания полученных растворов в эксикаторе образовывались темно-зеленые порошки, которые промывали этанолом, перекристаллизовывали из водно-этанольной смеси (1:1) и высушивали.

Комплексы состава $K_2[Cu_2(L-3H)_2] \cdot nH_2O$ ($L = OPG, OPM, OPPh$) и $Tl_2[Cu_2(OPPh-3H)_2] \cdot 4H_2O$ синтезировали растворением взятого в небольшом избытке соответствующего внутрикмоплексного соединения в метанольном растворе КОН или водном растворе TlOH с последующим фильтрованием. При упаривании фильтратов кристаллизовались фазы продуктов.

Представленные методики синтезов могут быть проиллюстрированы следующими схемами:



* Условные обозначения L: OPG — оксим пирувилглицина, OPA — оксим пирувил-L-аланина, OPM — оксим-L-метионина, OPPh — оксим пирувил-L,β-фенилаланина.



Анализ синтезированных соединений на содержание углерода, водорода и азота проводили на автоматическом анализаторе фирмы Carlo Erba (Италия) (модель MOD-1106), на содержание меди — комплексонометрически. Перед проведением титрования навески исследуемых комплексов разлагали путем кипячения в течение 1—1.5 ч в смеси 2 мл концентрированной серной кислоты с 1 г персульфата натрия, затем еще в течение 1 ч с добавлением 2 мл концентрированной азотной кислоты.

ИК-спектры записывали на спектрофотометре UR-20 (Carl Zeiss Jena) в области 400—40000 см⁻¹. Образцы готовили в виде таблеток с KBr. Электронные спектры поглощения (ЭСП) водных растворов, а также спектры диффузного отражения поликристаллических образцов (СДО) регистрировали на спектрофотометре Specord UV-VIS M40 (Carl Zeiss Jena) в диапазоне 30000—11000 см⁻¹.

Магнитную восприимчивость координаци-

онных соединений измеряли по методу Гюи при температуре 293 К. При расчете магнитных моментов использовали поправки на диамагнетизм [8, 9] и учитывали температурно-независимый парамагнетизм [8, 9]. Электропроводность водных растворов синтезированных комплексов измеряли в термостатируемой ячейке с помощью автокомпенсационного моста переменного тока Р-5010 при температуре 298 ± 1 К и концентрации растворов 1·10⁻³ моль/л. Спектры ЭПР поликристаллических образцов, жидких и замороженных растворов записывали на радиоспектрометре YES-3BX фирмы RADIOPAN (Польша), оборудованного ЯМР-магнетометром для нанесения меток поля. Электроспрей масс-спектры (ESI), в режиме регистрации отрицательных заряженных частиц, получали на масс-спектрометре Finnigan TSQ 700. Образцы растворяли в метаноле или смеси метанол—вода (1:2), концентрация растворов составляла 0.1—1 мг/мл. Ионы определяли сканированием в диапазоне *m/z* 50—1500.

Все выделенные анионные комплексы меди (II) окрашены в темно-зеленый или сине-зеленый цвет и устойчивы на воздухе. Они хорошо растворимы в воде, однако растворимость в спиртах раз-

Т а б л и ц а 1

Данные элементного анализа, молярной электропроводности и электроспрей масс-спектрометрии анионных комплексов меди (II)

Соединение	Содержание, % *				λ (H ₂ O), см ² / Ом·моль	<i>m/z</i> (интенсивность, %) ЕСИ-МС
	C	H	N	Cu		
K ₂ [Cu ₂ (OPG-3H) ₂]·4H ₂ O	20.30	3.07	9.47	21.49	186	440.9(100) [M+H ⁺] ⁺ 478.9(35) [M+K ⁺] ⁺
	19.93	2.67	9.52	21.05		
Na ₂ [Cu ₂ (OPG-3H) ₂]·6H ₂ O	20.17	3.72	9.41	21.35	200	440.9(65) [M+H ⁺] ⁺ 462.9(100) [M+Na ⁺] ⁺
	20.43	3.03	9.18	21.00		
(NH ₄) ₂ [Cu ₂ (OPG-3H) ₂]·4H ₂ O	21.86	4.77	15.30	23.13	208	
	21.75	4.74	15.22	23.55		
(NH ₄) ₂ [Cu ₂ (OPA-3H) ₂]·4H ₂ O	24.96	5.24	14.55	22.01	202	469.0(100) [M+H ⁺] ⁺
	24.46	5.13	14.32	22.34		
K ₂ [Cu ₂ (OPM-3H) ₂]·4H ₂ O	25.98	4.09	7.57	17.18	195	626.9(100) [M+H ⁺] ⁺
	26.32	4.33	7.45	17.00		
K ₂ [Cu ₂ (OPPh-3H) ₂]·6H ₂ O	35.37	3.73	6.72	15.61	193	621.0(100) [M+H ⁺] ⁺ 659.0(80) [M+K ⁺] ⁺
	35.68	4.24	6.93	15.73		
Tl ₂ [Cu ₂ (OPPh-3H) ₂]·4H ₂ O	26.08	2.54	5.13	11.44	190	
	26.15	2.74	5.08	11.52		

* В числителе — вычисленные значения, в знаменателе — найденные.

Т а б л и ц а 2

ИК-, электронно-спектральные и магнетохимические характеристики анионных комплексов меди (II)

Соединение	$\nu_{\text{макс}}$, см^{-1} (ЭСП)	ϵ , $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{макс}}$ (СДО)	$\nu_{(\text{N-O})}$	$\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)}$	$\mu_{\text{эф}}^*$, М.Б.
			см^{-1}			
$\text{K}_2[\text{Cu}_2(\text{OPG-3H})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	16400	(186)	17400 25500	1130	1385	1.04
$\text{Na}_2[\text{Cu}_2(\text{OPG-3H})_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	16440 27400	(195) (1275)	16500 25700	1133	1395	1.12
$(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}_2(\text{OPG-3H})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	16400 26800	(180) (1050)	16900 26000	1132	1400	
$(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}_2(\text{OPA-3H})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	16300 26500	(184) (890)	16800 26000	1130	1400	1.21
$\text{K}_2[\text{Cu}_2(\text{OPM-3H})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	16400	(185)	16400 25000	1130	1395	1.06
$\text{K}_2[\text{Cu}_2(\text{OPPh-3H})_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	16350	(175)	16450	1135	1395	1.14
$\text{Ti}_2[\text{Cu}_2(\text{OPPh-3H})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	16300	(170)	16450	1130	1390	

* На один ион меди.

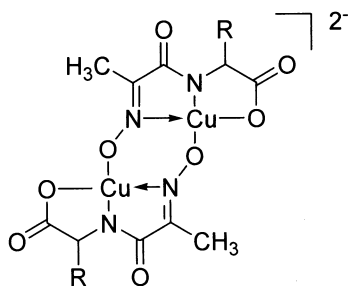
лична: в то время как OPG-содержащие комплексы плохо растворимы в метаноле и практически не растворимы в этаноле, OPA, OPM и OPPh-содержащие соединения довольно хорошо растворимы в обоих указанных растворителях. В ацетоне, эфире, хлороформе исследуемые соединения не растворяются. Величины молярной электропроводности водных растворов характеризуют рассматриваемые комплексы как электролиты 2:1-типа (табл. 1).

В состав анионных комплексов меди (II) входят трехзарядные остатки лигандов. При этом последние в комплексных анионах координированы, очевидно, N,N',O-тридентатно через атомы азота депротонированной оксимной, амидной и карбоксильной групп. В пользу реализации такого способа координации говорят данные ИК-спектров (табл. 2). Положение полос $\nu_{\text{N-O}}$ ($1130\text{--}1135\text{ см}^{-1}$), претерпевающих значительный высокочастотный сдвиг ($\Delta\nu = 100\text{--}120\text{ см}^{-1}$), по сравнению со спектрами "свободных" лигандов, свидетельствует о депротонировании оксиминогруппы и координации ее через атом азота [10—12]. Это отражается в существенно более высоких значениях $\Delta\nu$, чем в случае внутрикомплексных соединений меди (II) ($\Delta\nu = 40\text{--}60\text{ см}^{-1}$), в составе которых оксимные группы лигандов остаются протонированными [3]. Интересно, что величина высокочастотного сдви-

га $\nu_{\text{N-O}}$ для ИК-спектров анионных комплексов меди заметно меньше по сравнению с таковыми моноядерных анионных комплексов кобальта (III) и никеля (II) с L [4, 5]. Данный эффект может объясняться –N,O– мостиковой координацией оксиминогруппы. Частоты ν_{s} и $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ практически не изменяют своего положения по сравнению с таковым в спектрах калиевых солей соответствующих лигандов. В области $1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ наблюдаемые полосы плохо разрешены и в ряде случаев регистрируются в виде плечей. Широкие полосы поглощения молекул воды $\nu_{\text{O-H}}$ обнаруживаются при $3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$.

Электроспрей масс-спектры синтезированных комплексов свидетельствуют об их биядерном строении (табл. 1). В спектрах всех соединений регистрируются интенсивные сигналы однозарядных квазимолекулярных ионов типа $[\text{Cu}_2(\text{L-3H})_2 + \text{Cat}^+]$ или $[\text{Cu}_2(\text{L-3H})_2 + \text{H}^+]$. Характер распределения сигналов в изотопных паттернах свидетельствует о присутствии двух ионов меди в составе комплексных частиц. В спектрах некоторых комплексов присутствуют сигналы двух квазимолекулярных ионов, соответствующих присоединению протона и различных однозарядных катионов металлов к комплексному аниону. Так, например, в спектре $\text{Na}_2[\text{Cu}_2(\text{OPG-3H})_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ регистрируются 2 сигнала квазимолекулярных ионов — $[\text{Cu}_2(\text{OPG-}$

$3\text{H})_2 + \text{H}^+\text{]} (65\% \text{ интенсивности})$ и $[\text{Cu}_2(\text{OPG-3H})_2 + \text{Na}^+\text{]} (100\% \text{ интенсивности})$. Сигналы двухзарядных частиц в спектрах не зафиксированы. Также наблюдаются малоинтенсивные ($<15\%$) сигналы моноядерных частиц $[\text{Cu}(\text{L-3H})\text{]}^+$. Таким образом, результаты масс-спектрометрических, магнетохимических и ЭПР-спектральных исследований свидетельствуют о димерном строении синтезированных комплексов и реализации заметного обменного взаимодействия между ионами меди (II). Наиболее вероятным мотивом димеризации представляется взаимодействие двух 1:1-моноядерных фрагментов с (N,N',O)-тридентатно-координированным лигандом с образованием двух (–N,O–) оксиматных мостиков. Предполагаемое строение синтезированных комплексов приведено ниже:

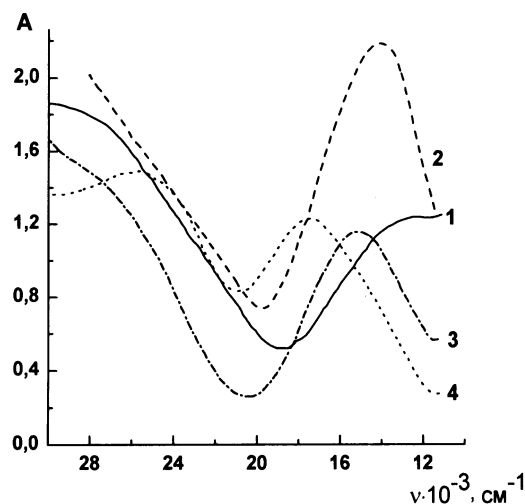


В результате такого взаимодействия в комплексе образуется биметалльный 6-членный цикл. Вероятно, в настоящем случае реализуется структура с образованием оксиматных мостиков, что подтверждается данными ИК-спектроскопии; кроме того, оксимные группы характеризуются намного более выраженной склонностью к образованию устойчивых мостиков с ионами меди (II), чем карбоксилатные.

В спектрах ЭПР поликристаллических комплексов регистрируются сильно уширенные сигналы, и разделение параллельной и перпендикулярной составляющих возможно только для спектров $\text{K}_2[\text{Cu}_2(\text{OPG-3H})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Рассчитанные из спектра ЭПР величины g_{\parallel} и g_{\perp} составляют соответственно 2.246 и 2.042. Значение g_{\parallel} очень близко к величинам, полученным при исследовании внутрикомплексных соединений меди (II) с оксимами пирувиламинокислот [3], что может свидетельствовать об однотипном строении экваториального координационного узла CuN_2O_2 в обоих классах рассматриваемых комплексов. Сильное уширение сигналов в спектрах ЭПР, очевидно, связано с заметными обменными взаимодействиями. Величи-

ны эффективных магнитных моментов комплексов при комнатной температуре (табл. 2) свидетельствуют о том, что указанные обменные взаимодействия весьма значительны.

ЭСП и СДО рассматриваемых соединений информативны при сопоставлении их со спектрами комплексов меди (II) катионного и нейтрального типов [1–3] (табл. 2). Положение максимума в видимой области спектра в ряду: хлоридные комплексы $\text{Cu}(\text{L})\text{Cl}_2$, катионные пиридин-содержащие комплексы $[\text{CuPy}(\text{L-H})]\text{NO}_3$, координационные полимеры $\text{Cu}(\text{L-2H})_n \cdot m\text{H}_2\text{O}$ — анионные комплексы, сдвигается в сторону высоких частот, при одновременном возрастании молярных коэффициентов экстинкции. А именно, $12000\text{--}12500\text{ см}^{-1}$ ($\epsilon = 70\text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) — для хлоридных комплексов, $14800\text{--}15000\text{ см}^{-1}$ ($\epsilon = 70\text{--}100$) — для пиридин-содержащих комплексов, $14000\text{--}15000\text{ см}^{-1}$ — для внутрикомплексных соединений и $16300\text{--}17400\text{ см}^{-1}$ ($\epsilon = 180\text{--}195$) — для анионных комплексов меди (рисунок). Такие изменения могут сви-



Электронные спектры отражения комплексов меди (II): 1 — $\text{Cu}(\text{OPG})_2\text{Cl}_2$; 2 — $\text{Cu}(\text{OPG-2H}) \cdot \text{H}_2\text{O}$; 3 — $\text{CuPy}(\text{OPG-H})\text{ClO}_4$; 4 — $\text{K}_2[\text{Cu}_2(\text{OPG-3H})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

детельствовать о последовательном усилении экваториального поля, создаваемого донорными атомами лигандов. Наблюдаемая тенденция реализуется первоначально по причине увеличения числа координированных атомов азота. Дальнейшему увеличению силы поля при переходе от внутрикомплексных к анионным соединениям способствует депротонирование оксиминогруппы. Одновременно, с усилением экваториального поля, возра-

стает степень тетрагонального искажения в координационной сфере Cu (II) и координация аксиальных лигандов становится энергетически невыгодной. Довольно высокочастотное для хромофоров, содержащих всего два атома азота, положение максимумов в электронных спектрах рассматриваемых комплексов анионного типа свидетельствует о высокой степени такого искажения, характерного для четырехкоординационных планарных и искаженно-планарных комплексов [14]. В электронных спектрах всех анионных комплексов отмечаются ППЗ при $\sim 26000 \text{ см}^{-1}$, характерные для димерных оксиматных и карбоксилатных комплексов меди (II) и связанные с переносом заряда с атома кислорода на ион меди (II).

Синтезированные анионные соединения являются устойчивыми в растворах. Об этом, в частности, свидетельствует одинаковое положение максимумов *d-d*-переходов в ЭСП всех синтезированных соединений (16400 см^{-1}) и в СДО комплексов $\text{Na}_2[\text{Cu}_2(\text{OPG}-3\text{H})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2[\text{Cu}_2(\text{OPM}-3\text{H})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Несколько отличающееся положение максимумов в СДО калий- и аммонийсодержащих комплексов на основе OPG связано, по-видимому, с эффектом присутствия различных катионов. С другой стороны, необходимо учитывать, что при растворении комплексов, имеющих в кристаллической фазе димерное строение за счет оксиматных мостиков, может происходить разрушение некоторых связей металл—кислород, приводящее к образованию комплексных мономерных частиц и замещению донорных атомов оксимного кислорода в координационной сфере молекулами воды. Однако данные масс-спектрометрии говорят о том, что такие процессы могут происходить лишь в незначительной степени (см. выше). Известно, что замещение такого рода практически не сказывается на положении максимума в ЭСП [15], что имеет место и в рассматриваемых случаях.

Присутствие молекул воды в составе комплексов, по-видимому, обусловлено их участием в координации катионов щелочных металлов или аммония. Ионогенная природа анионных комплексов придает им, в отличие от внутримолекулярных соединений меди (II) с оксимами пирувил-аминокислот [3], хорошую растворимость в протонодонорных растворителях.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано та досліджено методами ІЧ-, електронної, ЕПР-спектроскопії та електроспрей мас-спектрометрії 7 нових аніонних координаційних сполук міді (II) з оксимами пірувіламінокислот. Показано, що ліганди входять у склад комплексів у вигляді трьохзарядних аніонів. Встановлено, що комплекси мають бінарну будову, при цьому йони міді (II) зв'язані двома оксиматними ($-\text{N},\text{O}-$) містками.

SUMMARY. New seven copper (II) anionic coordination compounds on the basis of oximes of pyruvylaminoacids were synthesized and investigated by IR, UV-vis, EPR-spectroscopy and electro-spray ionization (ESI) mass-spectrometry. It was shown that the complexes have a binuclear structure where ligands are tricharged and copper (II) ions are connected through the two oximate ($-\text{N},\text{O}-$) bridges.

1. Лампека Р.Д., Дворкин А.А., Симонов Ю.А. и др. // Укр. хим. журн. -1989. -**55**, № 5. -С. 458—461.
2. Фрицький І.О., Лампека Р.Д., Власова К.В., Слива Т.Ю. // Вісн. Київ. націон. ун-ту. Сер. Хім. -2004. -**41**. -С. 7—9.
3. Скопенко В.В., Лампека Р.Д., Фрицький І.О. // Докл. АН СССР. -1990. -**312**, № 1. -С. 123—128.
4. Fritsky I.O., Lampeka R.D., Skopenko V.V. et al. // Z. Naturforsch., B. -1993. -**48b**, № 3. -P. 270—276.
5. Фрицький І.О., Лампека Р.Д., Скопенко В.В. и др. // Журн. неорган. химии. -1994. -**39**, № 5. -С. 805—810.
6. Кравцов В.Х., Симонов Ю.А., Скопенко В.В. и др. // Там же. -1993. -**38**, № 12. -С.1981—1987.
7. Fritsky I.O., Lampeka R.D., Kravtsov V.Kh., Simonov Yu.A. // Acta Cryst. -1993. -**C49**, № 6. -С. 1041—1044.
8. Калинин В.Т., Ракитин Ю.В. Введение в магнетохимию. -М.: Наука, 1980.
9. Карлин Р. Магнетохимия. -М.: Мир, 1989.
10. Домасевич К.В., Скопенко В.В., Герасимчук Н.Н. // Докл. АН УССР. -1989. -№ 5. -С. 27—32.
11. Natarajan C., Hussain A.N. // Indian J. Chem. -1983. -**A22**, № 6. -P. 527—528.
12. Lacey M.J., McDonald C.G., Shanon J.S. // Austral. J. Chem. -1973. -**26**, № 1. -P. 263—268.
13. Dobosz A., Dudarenko N.M., Fritsky I.O. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -1999. -№ 5. -С. 743—749.
14. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. -М.: Мир, 1987. -Т.2. -С. 5—250.
15. Sigel H., Martin R.B. // Chem. Rev. -1982. -**82**, № 4. -P. 385—426.