

УДК 541.49

КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ ДЕЯКИХ 3d-МЕТАЛІВ З БІЦИКЛО[2.2.1]-ГЕПТ-5-ЕН-ЕНДО-ЦИС-2-КАРБОКСИ-3-КАРБОКС(N,N-ДИЕТАНОЛ)-АМІДОМ.

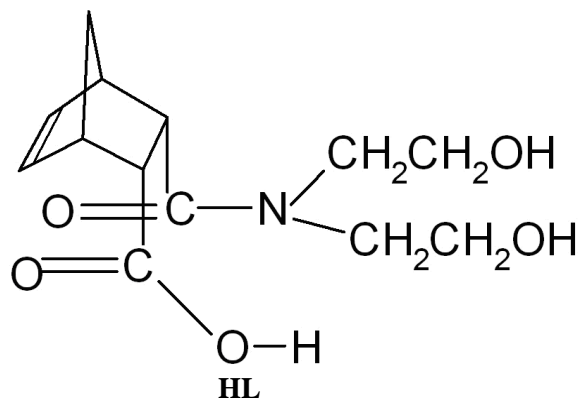
Ортікова В.В., Бузаш В.М., Чундак С.Ю.

Ужгородський національний університет. 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46

Координаційні сполуки ряду 3d-металів з дикарбоновими кислотами та їх похідними представляють значний як теоретичний, так і практичний інтерес. Так, зокрема, серед дикарбоксилатних координаційних сполук виявлено фунгіциди, бактерициди, регулятори росту рослин, ефективні стабілізатори та фотосенсибілізатори вторинних термопластів [1-3].

Серед згаданих координаційних сполук знайдено також чимало комплексів з цікавою будовою координаційних поліедрів, а також з не менш цікавими термічно індукованими перетвореннями координуваних лігандів на матрицях координаційних сполук [4-6]. Володіння цією інформацією дозволяє виявити шляхи можливого практичного застосування досліджених координаційних сполук.

У зв'язку з цим, у продовження раніше розпочатих нами робіт [6], пов'язаних з вивченням координаційних сполук 3d-металів з біцикло[2.2.1]-гепт-5-ен-ендо-цис-2-карбокси-3-карбокс(N,N-диетанол)-амідом (HL) є актуальним. Формула названого ліганду представлена нижче:



Експериментальна частина

Синтез вихідних речовин

HL та його калієву сіль – KL (I) одержували із ендікового ангідриду по методиці описаній в [6].

Загальна методика синтезу координаційних сполук II-VI

Наважку 0,02 моля кристалогідрату хлориду перехідного металу (Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) та Zn(II)) розчиняють у мінімальній кількості гарячої води. Отриманий розчин при інтенсивному перемішуванні повільно додають до розчину, що містить 0,04 молі KL в мінімальній кількості гарячої води. Реакційну суміш двох компонентів інтенсивно перемішують протягом 10 хв. на водяній бані при температурі 95-100°C, охолоджують до кімнатної температури. Осад, що випав при цьому, фільтрують, послідовно промивають невеликими порціями холодної води, етанолу та dietyлового ефіру і висушують у вакуум-ексикаторі до сталої маси (до повітряно-сухого стану).

Фізико-хімічні методи досліджень координаційних сполук II-VI.

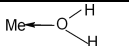
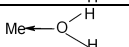
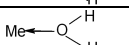
Визначення вмісту металів у складі синтезованих координаційних сполук, після їх мокрого розкладу, виконували комплексонометричним методом [7, 8], а вміст С, Н, N - за допомогою приладу "Елементний аналізатор мод. 1106" (італійської фірми "Carlo Erba"). Результати елементного аналізу координаційних сполук приведені в Табл. 1. ІЧ-спектри продуктів I-VI реєструвались за допомогою спектрофотометра UR-20 з використанням методики розтирання досліджуваних зразків у вазеліновій олії.

Віднесення смуг поглинання в ІЧ-спектрах сполук I-VI приведено у Табл. 2.

Таблиця 1. Результати елементного аналізу синтезованих сполук $[ML_2] \cdot 3H_2O$.

№ п / п	Сполука і Mг (г/моль)	Колір	Вихід % від теорет.	Знайдено, %				Брутто-формула	Обчислено, %			
				M	C	H	N		M	C	H	N
1	KL, (I)	Білий	93,0	-	50,00	5,83	4,43	$C_{13}H_{18}NO_5K$	-	50,80	5,90	4,56
2	$[MnL_2] \cdot 3H_2O$, 645,56, (II)	Блідо-рожевий	87,3	8,37	48,23	6,49	4,19	$MnC_{26}H_{42}N_2O_{13}$	8,51	48,37	6,56	4,34
3	$[CoL_2] \cdot 3H_2O$, 649,56, (III)	Рожевий	85,7	8,83	47,92	6,47	4,17	$CoC_{26}H_{42}N_2O_{13}$	9,07	48,08	6,52	4,31
4	$[NiL_2] \cdot 3H_2O$, 649,33, (IV)	Зелений	83,8	8,79	47,89	6,45	4,19	$NiC_{26}H_{42}N_2O_{13}$	9,04	48,09	6,52	4,31
5	$[CuL_2] \cdot 3H_2O$, 654,16, (V)	Синій	88,5	9,59	47,57	6,39	4,18	$CuC_{26}H_{42}N_2O_{13}$	9,71	47,74	6,47	4,28
6	$[ZnL_2] \cdot 3H_2O$, 655,99, (VI)	Білий	91,3	9,68	47,49	6,38	4,19	$ZnC_{26}H_{42}N_2O_{13}$	9,97	47,61	6,45	4,27

Таблиця 2. Віднесення смуг поглинання в ІЧ-спектрах сполук I-VI.


Форми коливань	$KL \cdot 2H_2O$ I	$[MnL_2] \cdot 3H_2O$ II	$[CoL_2] \cdot 3H_2O$ III	$[NiL_2] \cdot 3H_2O$ IV	$[CuL_2] \cdot 3H_2O$ V	$[ZnL_2] \cdot 3H_2O$ VI
ν (ОН) _{бшикл.} ліганд	3555 3325 3155	3450 3405	3510 3370 3165n	3600 3150	3590 3555 3515	3660 3630 3150
ν (ОН) _{н.о.}	3455		3480n	3484	3482n	3435
ν (ОН...O<)	2815 2725 2690 2580 2445 2325	2715	2740 2340	2735 2340	2740 2330	2740 2340
ν (>C=C<)	1630n	1630n	1630	1630n	1630	1630n
Амід I ν (C=O)	1637	1635	1636n	1637n	1634n	1640
ν (COO) _{ас.}	1550	1552	1570	1580	1590	1610
ν (COO) _{с.}	1440n	1420	1420	1412	1400	1430
$\Delta \nu$ (COO)	110	132	150	168	190	180
δ (НОН)	1628n	1625n	1625n	1627n	1628n	1625
δ (НОС) _{плоск.}	1276	1295 1275	1304 1277	1305 1278	1303 1280n	1314 1279
δ (НОС) _{внел.}	1086	1120 1082	1118 1185	1121 1088	1122 1087	1116 1080
Амід II ν (C-N)	1284	1254	1228	1215	1216n	1220
ВСКЗ карбоксил M^{2+}	0,00	11,70	21,28	30,85	42,55	37,23
	ρ					
	ϕ					
	τ					

Термогравіметричні дослідження синтезованих координаційних сполук здійснювали на дериватографі ОД-102 системи Паулік, Паулік та Ердеї в політермічному режимі, на повітрі, з швидкістю нагрівання зразків $5^\circ C$ за хвилину в інтервалі температур від 20 до $400^\circ C$. Результати обробки дериватограм приведені у Табл. 3.

Результати досліджень синтезованих координаційних сполук

Із даних елементного аналізу, наведених у Табл. 1, видно, що співвідношення метал : ліганд рівна $1 : 2$ для всіх досліджуваних координаційних сполук. Таким чином, можна зробити припущення про моноядерний характер сполук II-VI, що підтверджується результатами ІЧ-спектроскопічного та термогравіметричного вивчення згаданих продуктів.

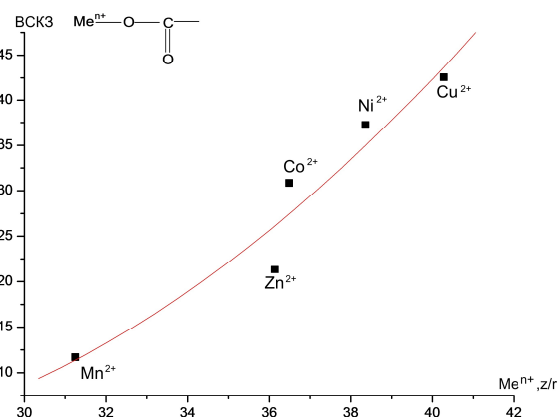
Таблиця 3. Результати термогравіметричного дослідження координаційних сполук $[ML_2] \cdot 3H_2O$.

№	Сполука, Мг, г/моль	Стадія термолізу, інтервал температур (°C) та вид термічного ефекту				
		Дегідратація -3H ₂ O (зовнішньосф.), втрата наважки, %	-1H ₂ O Деаквотація (I циклізація), втрата наважки, %	-1  (1-ша ретродієнова реакція), втрата наважки, %	-1H ₂ O (II циклізація), втрата наважки, %	-1  (2-га ретродієнова реакція), втрата наважки, %
1	$[MnL_2] \cdot 3H_2O$ 645,56, (II)	Ендо-ефект 32-123°C, 8,37%	Ендо-ефект 145-204°C, 2,79%	Екзо-ефект 204-245°C, 10,24%	Екзо-ефект 245-262°C, 2,79%	Ендо-ефект 262-312°C, 10,24%
2	$[CoL_2] \cdot 3H_2O$ 649,56, (III)	Ендо-ефект 160-204°C, 8,32%	Ендо-ефект 204-268°C, 2,77%	Екзо-ефект 268-297°C, 10,18%	Екзо-ефект 297-305°C, 2,77%	Екзо-ефект 305-337°C, 10,18%
3	$[NiL_2] \cdot 3H_2O$ 649,33, (IV)	Ендо-ефект 106-174°C, 8,32%	Ендо-ефект 174-210°C, 2,77%	Екзо-ефект 278-335°C, 10,18%	Ендо-ефект 335-345°C, 2,77%	Ендо-ефект 345-350°C, 10,18%
4	$[CuL_2] \cdot 3H_2O$ 654,16, (V)	Ендо-ефект 40-140°C, 8,26%	Екзо-ефект 210-265°C, 2,75%	Екзот-ефект 10,11%	Екзот-ефект 2,75%	Ендо-ефект 10,11%
5	$[ZnL_2] \cdot 3H_2O$ 655,99, (VI)	Ендо-ефект 50-127°C, 8,24%	екзот-ефект 127-203°C, 2,74%	Екзо-ефект 203-328°C, 10,08%	Ендо-ефект 328-355°C, 2,74%	Екзо-ефект 355-380°C, 10,08%

Будова координаційних поліедрів в індивідуальному стані

Одним із завдань даного дослідження було досягнення підвищення розчинності у воді карбокс-N,N-диетаноламідних комплексів 3d-металів, що є дуже важливим з точки зору для потенційних біологічно активних сполук. При кращій розчинності біологічно активних сполук у воді досягається їх більша діюча концентрація, полегшується їх транспорт через плазматичні клітинні мембрани всередину клітин, а отже – підвищується рівень біологічної активності таких сполук. Це в свою чергу, дало б можливість знижувати лікувальні дози препаратів, що позитивно б відобразилось на вартості лікування. Поставленої мети нами було досягнуто шляхом використання ліганду, потенційна дентатність якого може досягати 4, за рахунок електронно-донорних атомів Оксигену монодентатно координованої карбоксильної групи, двох атомів Оксигену N,N-диетаноламідної групи та атому Нітрогену цього ж угруповання. Таким чином, в досліджуваних гексакоординаційних комплексах 3d-металів очікувалось по два некоординованих атоми Оксигену диетаноламідної групи на одну молекулу координаційної сполуки. За рахунок цих двох атомів Оксигену етаноламінових груп повинно було досягатись суттєве підвищення гідрофільності молекул досліджуваних комплексів, а отже – і значне зростання розчинності останніх. Результати виконаного нами дослідження у повній мірі підтвердили досягнення поставленої мети. Як свідчать

дані ІЧ-спектроскопії (Табл. 2), про монодентатну координацію карбоксильної групи ліганду свідчить зростання різниці частот антисиметричних та симетричних валентних коливань карбоксилу від 110 cm^{-1} (KL) до $132-190 \text{ cm}^{-1}$ у випадку координаційних сполук. Ці дані добре узгоджуються з результатами ряду авторів [6, 9-11]. Розрахований нами відносний ступінь ковалентності зв'язку, метал-карбоксил згідно [4, 6], закономірно зростає із збільшенням значення іонного потенціалу $\frac{z}{r}$, де z – заряд ядра 3d-металу, а r – радіус його іона - $r_{Me^{2+}}$, що добре видно із Рис. 1. Отримані результати узгоджуються з відомими [4, 6, 9-11].

Рисунок 1. Залежність ВСКЗ Me^{n+} -карбоксил від співвідношення z/r Me^{n+} .

В ІЧ-спектрах координаційних сполук відсутні смуги поглинання некоординованих карбоксильних груп, а величини різниці

$$\Delta\nu_{COO} = \nu_{(COO)_{as}} - \nu_{(COO)_s}$$

добре узгоджуються з їх монодентатною координацією [4-6, 12]. В ІЧ-спектрах синтезованих продуктів смуги поглинання валентних коливань $\nu_{(OH)}$ у високочастотній області спектрів характеризуються значним розширенням та розмитістю. Внаслідок цього вони є малоприматними для ідентифікації. Для ідентифікації координації спиртових ОН-груп добре підходять смуги поглинання, що відповідають внутрішньоплощинним та позаплощинним деформаційним коливанням зв'язків С-О-Н ($\delta_{(COH)}$) внутріпл. та ($\delta_{(COH)}$) позапл. Згідно [11], при координації спиртів та води, частоти деформаційних коливань $\delta_{(COH)}$ або $\delta_{(HOH)}$ зростають.

Як видно із даних Табл. 2, у всіх розглянутих випадках мають місце смуги поглинання як координованих, так і некоординованих спиртових груп ОН. Це підтверджує, як і очікувалось нами, що частина спиртових груп ОН (а скоріше всього їх може бути дві) не приймають участі у координації. На підставі відсутності довгохвильового зміщення смуги поглинання Амід І (з переважним вкладом $\nu_{(C=O)}$) можна вважати, що у всіх розглянутих випадках

атоми Оксигену карбонільної групи амідного угруповання в координації участі не приймають. І навпаки, довгохвильове зміщення смуги поглинання, що відповідає коливанню Амід ІІІ (переважно валентному коливанню $\nu_{(C-N)}$) від 1284 cm^{-1} (для KL) до 1254-1215 cm^{-1} (для координаційних сполук) служить прямою вказівкою на координацію атома Нітрогену амідної групи обох біциклічних лігандів [11].

Стосовно наявних у складі синтезованих координаційних сполук молекул води можна відзначити наступне. Судячи по положенню в ІЧ-спектрах (Табл. 2) смуг $\nu_{(OH)}$ та $\delta_{(HOH)}$ можна зробити висновок, що молекули води участі в координації не приймають, а утримуються у їх складі тільки міжмолекулярними водневими зв'язками. Ці дані добре підтверджуються результатами термогравіметричного дослідження (Табл. 3) [13-14].

Таким чином, отримані нами результати ІЧ-спектроскопічного дослідження синтезованих координаційних сполук $[ML_2] \cdot 3H_2O$ дають нам підстави запропонувати будову їх координаційних поліедрів, яка приведена на Схемі 1.

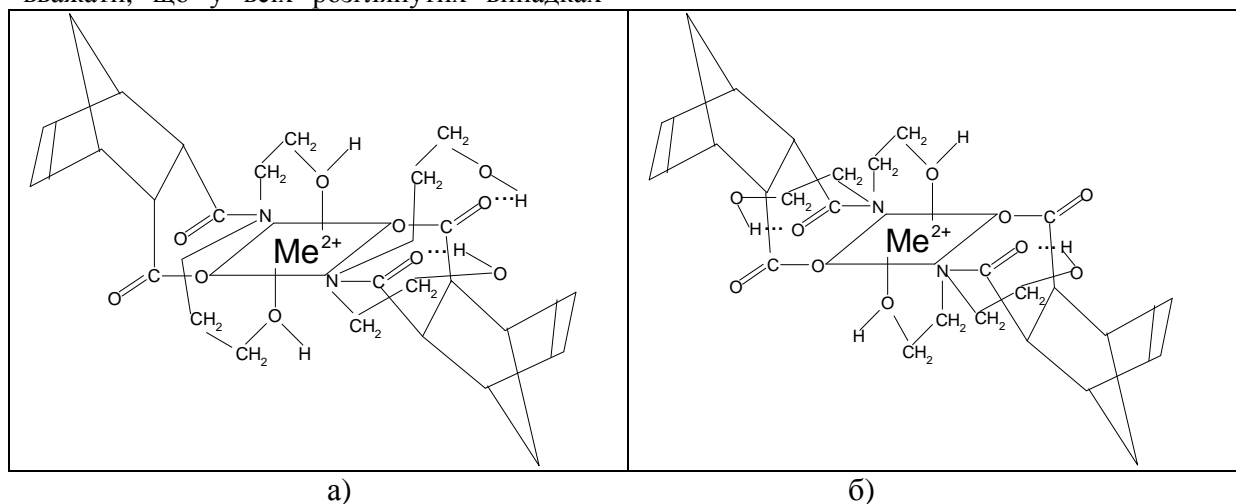


Схема 1. Можливі альтернативні будови координаційних поліедрів карбокси-N,N-диетаноламідних комплексів перехідних металів: а – асиметрична; б – симетрична.

Структура а), з термодинамічної точки зору, повинна б мати певну перевагу над структурою б). При утворенні структури а) ентропія процесу при утворенні 3-х металоциклів з участю однієї молекули (іону) ліганду зменшуватиметься у більшій мірі, ніж при утворенні одного металоциклу при наявності двох некоординованих спиртових ОН-груп (“хелатний ефект”) (Схема 1а), або ніж при утворенні двох металоциклів при наявності однієї некоординованої спиртової групи ОН (Схема 1б).

У зв'язку з цим, можна допустити, що в процесі комплексоутворення можуть утворювати координаційні поліедри як із будовою а), так і б).

Термічно індуковані перетворення досліджуваних координаційних сполук

Вивчення термічно індукованих перетворень синтезованих координаційних сполук представляє як теоретичний, так і практичний інтерес.

З теоретичної точки зору цікавими є визначення меж термічної стійкості досліджуваних сполук, а також термічно індуковані перетворення ліганду “на матрицях” координаційних сполук.

Згадані термохімічні характеристики визначають можливість практичного використання досліджуваних продуктів в якості: біологічно активних сполук (умови термічної стерилізації останніх), а також при їх використанні в якості стабілізаторів та фотосенсибілізаторів вторинних термопластів.

У зв'язку з вищенаведеним, нами проведено термогравіметричне дослідження синтезованих продуктів, результати якого приведені в Табл.3.

Як видно із даних, приведених в Табл.3, процеси дегідратації координаційних сполук $[ML_2] \cdot 3H_2O$ протікають в інтервалі досить низьких температур: початок дегідратації – в межах 32-106°C, а закінчення – в межах 127-174°C. Тільки у випадку сполуки $[CoL_2] \cdot 3H_2O$ процес дегідратації розпочинається від 160°C і завершується при 204°C. Така аномальна термічна поведінка кобальтового продукту може бути

обумовлена особливістю будови кристалічної ґратки даного продукту: ймовірно остання створює певні стеричні утруднення для видалення із складу комплексу зовнішньосферних молекул води.

Подальше підвищення температури в межах 127-268°C викликає реалізацію процесу деаквотації двох молекул етанольних груп.

При цьому, на наш погляд, дане термічно індуковане перетворення реалізується за рахунок двох етанольних груп, які беруть участь в координації.

Цьому сприяє поляризація зв'язків як С-О, так і О-Н, внаслідок координації атомів Оксигену центральним атомом. Утворена при цьому морфолідна група бідентатно координується центральним атомом.

В результаті координації як карбоксильної, так і новоутвореної морфолідної групи внаслідок ефекту $\sigma - \pi$ – спряження послаблюються зв'язки С-С ($C\alpha - C\beta$) в алільному положенні по відношенню до карбоксильної та морфолідної груп біциклічного ліганду. З цієї причини при подальшому нагріванні в межах 203-335°C протікає перша ретродієнова реакція карбокси-морфолідного ліганду “на матриці” координаційних сполук. В результаті даного перетворення має місце утворення змішаного карбокси-морфолідо-малеїнатного та карбокси-N,N-диетаноламідного комплексу.

В інтервалі температур 245-335°C відбувається процес деаквотації N,N-диетаноламідної групи другого ліганду, а в інтервалі 262-380°C протікає ретродієнова реакція “на матрицях” досліджуваних зразків [4-6]. Наслідком такого термічно індукованого перетворення є утворення відповідних біс-карбокси-морфолідо-малеїнатних комплексів, які при температурах вище 280°C відщеплюють по дві молекули малеїнового ангідриду, перетворюються, очевидно, у відповідні координаційні полімерні моноядерні або координаційні сполуки, як це видно із Схеми 2 $[ML_2] \cdot 3H_2O \rightarrow [ML_2] + 3H_2O \uparrow$.

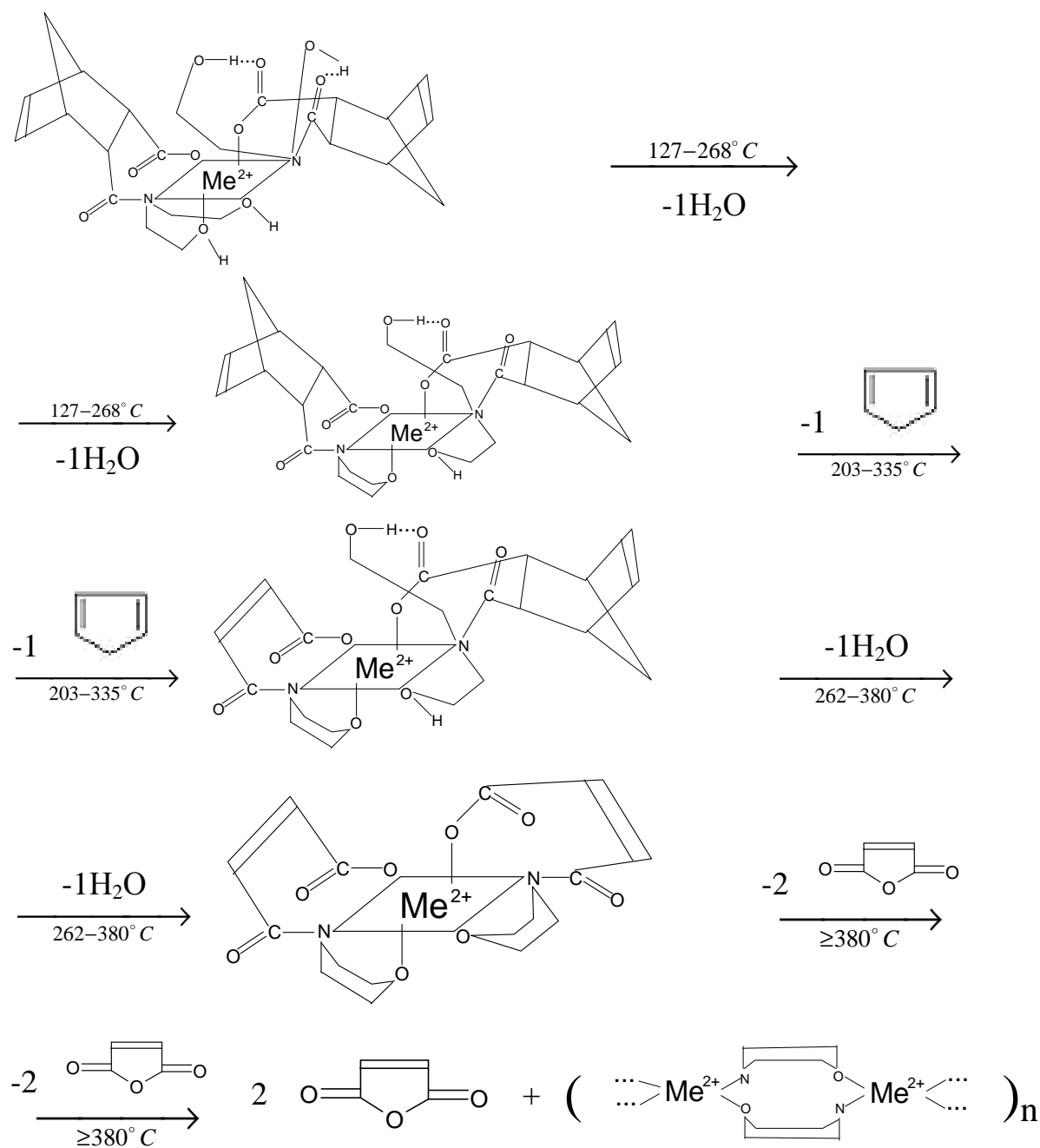


Схема 2. Термічно індуковані перетворення синтезованих координаційних сполук складу $[ML_2] \cdot 3H_2O$.

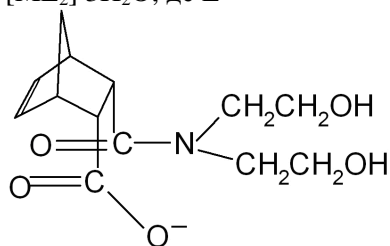
Як це видно із даних Табл.3 та Схеми 2, синтезовані нами координаційні сполуки будуть здатні без руйнування витримувати умови стерилізації в автоклавах при температурі до $140^\circ C$. Крім того, отримані нами продукти будуть придатні для використання їх в якості стабілізаторів вторинних полімерів, зокрема – поліолефінів (поліетилену, поліпропілену та ін.), так як в технологічно придатних температурних інтервалах вони здатні в результаті термолізу

продувати ненасичені сполуки (циклопентадієн та похідні малеїнової кислоти), які є придатними для зшивання фотодеструктованих полімерів.

Не виключено, що досліджені нами координаційні сполуки будуть виявляти бактерицидну та фунгіцидну дію. Це відкриває шлях до використання в фармакології, сільському господарстві та у техніці (в якості технічних фунгіцидів).

Висновки

1. Синтезовано координаційні сполуки Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) та Zn(II) складу $[ML_2] \cdot 3H_2O$, де $L^- =$



2. Методами ІЧ-спектроскопії встановлено електрондонорні атоми біциклічного ліганду, дентатність останнього та спосіб координації, відносний ступінь ковалентності зв'язку метал-карбоксил та його залежність від природи центрального атома, доведено зовнішньосферну локалізацію молекул води у складі координаційних сполук.

3. Термогравіметричним методом встановлено межі термічної стійкості координаційних сполук та термічно індуковані перетворення біциклічного ліганду "на матрицях" досліджуваних сполук. При цьому, вперше зафіксовано перетворення "на матрицях" координаційних сполук N,N-диетаноламідної групи у відповідну ацил-морфолідну.

4. На підставі термогравіметричних даних запропоновано схему термічно індукованих перетворень ліганду "на матрицях" координаційних сполук.

5. Окреслено можливі шляхи практичного використання досліджуваних координаційних сполук.

Література

1. Басканов Ю.А., Шаповалов А.А. Регуляторы роста растений. М.: Знание, 1982, №6, С. 7-9.

2. Полевой В.В. Фитогормоны. М.: Знание, 1982, №4, С. 13-14.

3. Верзилов В.Ф. Регуляторы роста растений и их применение в растениеводстве. М.: Наука, 1971, С. 45-46.

4. Бузаш В.М., Гербелеу Н.В. Координаційні сполуки 3d-металів зі змішаними лігандами. // Вісник УжДУ, Серія Хімія. – 1999, Вип.4, С. 43-52.

5. Бузаш В.М. Координаційні сполуки 3d-металів з біфункціональними лігандами. // Вісник УжДУ, Серія Хімія. – 1999, Вип.4, С. 57-61.

6. Ортікова В.В., Бузаш В.М., Чундак С.Ю. // Координаційні сполуки деяких 3d-металів з біцикло[2.2.1]-гепт-5-ен-ендо-цис-2-карбокси-3-карбокс(N,N-диетанол)-амідом. Будова, властивості та термічні перетворення. // Вісник УжНУ, Серія Хімія. – 2007, Вип.17-18, С. 208-215.

7. Г.Шварценбах, Г.Флашка Комплексонометрическое титрование. М.: Мир, 1970, 360 с.

8. Бабко А.В., Пятницкий И.В. Количественный анализ. М.: Химия, 1956, 628 с.

9. Бузаш В.М. Автореферат кандидатской диссертации. Киев, 1979. – С.16.

10. Спектроскопические методы в химии комплексных соединений. М.-Л.: Химия, 1964, С. 268.

11. К.Накамото. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966, С. 411.

12. А.А.Пасынский, Т.И.Идрисов, В.М.Новоторцев, В.Т.Каменников. Эффекты триметилацетатных группировок в аддуктах пивалата кобальта с пиридиновыми лигандами. Коорд. Химия, 1975, 1, С. 1059-1060.

13. А.В.Карякин, Г.А.Кривенцова. Состояние воды в органических и неорганических соединениях. М.: Наука, 1973, С. 176.

14. Т.Г.Баличева, И.В.Пологих, Е.М.Быкова, Ю.Б.Вымороков, Е.И.Котов. Сб. «Проблемы современной химии координационных соединений». Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1975, С. 121-141.

COORDINATION COMPOUNDS OF SOME 3d-METALS WITH BICYCLO[2.2.1]-HEPT-5-EN-ENDO-CIS-2-CARBOXY-3-CARBOX(N,N-DIETHANOL)-AMID.

Orticova V.V., Buzash V.M., Chundak S.Yu.

Synthesis of coordination's compounds $[ML_2] \cdot 3H_2O$, where: $M^{n+} = Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$; $L^- =$ bicyclo[2.2.1]-hept-5-en-endo-cis-2-carboxy-3-carbox(N,N-diethanol)-amid has been described. Structure of obtained compounds in the solid state involving data of IR-spectra and thermogravimetric investigation has been discussed.