

В.И.Пехньо, А.Н.Козачкова, Н.В.Царик, И.П.Куценко, О.А.Штоквиш, В.В.Трачевский
СТРОЕНИЕ И УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ (II) С 1-АМИНО-
БУТИЛИДЕН-1,1-БИСФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Методами рН-потенциометрии, электронной и ЯМР ^{31}P спектроскопии установлено, что при взаимодействии $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ и 1-аминобутилиден-1,1-бисфосфоновой кислоты (АББФ, H_4L) в водных растворах при физиологической концентрации хлорид-ионов (0.15 моль/л KCl) в зависимости от соотношения металл : лиганд и рН образуются комплексы эквимольного и бислигандного состава, в которых одна или две молекулы лиганда координированы к палладию (II) атомами азота аминогруппы и кислорода фосфоновой группы с замыканием одного или двух пятичленных хелатных циклов. Рассчитаны константы образования комплексов состава: $[\text{PdH}_2\text{LCl}_2]^{2-}$ ($\lg\beta = 36.87(6)$); $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{L})_2]^{2-}$ ($\lg\beta = 60.68(9)$) и $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{L})(\text{HL})]^{3-}$ ($\lg\beta = 57.19(4)$). Синтезированы бислигандный комплекс Pd(II) с АББФ (А) и гетерометаллический комплекс Pd(II)–Cu(II) с АББФ (Б). Получены монокристаллы соединения Б, для которого проведено рентгеноструктурное исследование.

Ключевые слова: гетерометаллические комплексы, комплексы палладия (II), аминокислотные кислоты, константы образования комплексов, рентгеноструктурный анализ.

ВВЕДЕНИЕ. В настоящее время производные гем-бисфосфоновых кислот широко применяются в медицине при лечении ряда костных заболеваний [1–4]. Объединение в составе комплекса биологически активных ионов палладия (II) и гем-бисфосфоновых кислот является перспективным для создания новых эффективных лекарственных препаратов, сочетающих противоопухолевую, антирезорбционную, протистостатическую активность и низкую токсичность [5, 6]. Исследование строения и устойчивости комплексов палладия (II) с α -аминопроизводными гем-бисфосфоновых кислот необходимо для получения соединений с улучшенными терапевтическими качествами по сравнению с цис-платином.

α -Аминопроизводные гем-бисфосфоновых кислот представляют интерес для координационной химии как комплексоны, содержащие несколько функциональных электронодонорных групп: две кислотные фосфоновые и основную аминогруппу, что обуславливает возможность образования комплексных соединений с разным способом координации лиганда к центральному иону металла, а следовательно, и более широким спектром фармакологического действия.

Ранее с использованием модифицированной методики синтезированы 1-аминоэтилиден-1,1-бисфосфоновая (АЭБФ), 1-амино-2-метилпропилиден-1,1-бисфосфоновая (АМПРБФ) и 1-амино-

пенталиден-1,1-бисфосфоновая (АПБФ) кислоты, исследованы их кислотно-основные свойства, состав и устойчивость их комплексов с палладием (II), формирующихся в растворах с физиологической концентрацией хлорид-ионов (0.15 моль/л) [7–13]. Для образующихся в растворах комплексов палладия с АЭБФ эквимольного и бислигандного составов установлена бидентатная [N, O]-координация лиганда к иону палладия (II) атомом азота аминогруппы и кислорода фосфоновой группы. Такой способ координации двух молекул лиганда выявлен методом РСА монокристаллов бислигандных комплексов палладия (II) с АЭБФ, АМПРБФ и АПБФ. Наличие в бислигандных комплексах палладия с исследуемыми α -аминобисфосфоновыми кислотами вакантных донорных центров координированных молекул лигандов обусловило возможность синтеза гетерометаллических комплексов, содержащих ионы палладия и 3d-металла [14].

В настоящей работе синтезирована новая 1-аминобутилиден-1,1-бисфосфоновая кислота (АББФ, H_4L) и исследованы ее кислотно-основные и комплексообразующие свойства с целью выявления влияния природы алкильного заместителя на физико-химические свойства комплексов данного класса.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Использовали бутиронитрил, трихлорид

фосфора, PdCl₂ (Pd — 59 %) фирмы Merck, AgNO₃ квалификации ч.д.а., перекристаллизованный Cu(NO₃)₂·3H₂O (х.ч.). K₂PdCl₄ получали согласно методике [15]. pH растворов измеряли на рН-метре 827 pH lab фирмы Metrohm при 20 ± 1 °С, калибровку которого проводили, применяя стандартные буферные растворы с pH 1.68, 4.01, 6.86 и 9.18 и учитывая зависимость их pH от температуры. Титровали в среде азота при постоянной ионной силе 0.15 моль/л KCl. Электронные спектры поглощения регистрировали на приборе Specord-M40. Константы протонирования АББФ, константы образования комплексов с палладием (II) и их равновесные концентрации рассчитывали с помощью программы PSEQUAD [16] по данным pH-потенциометрии и спектрофотометрии. Спектры ЯМР ³¹P для серии растворов записаны на спектрометре Avance 400 фирмы Bruker. Значения химических сдвигов сигналов ³¹P δ, м.д. установлены относительно 85 %-й H₃PO₄.

Элементный анализ синтезированных веществ выполняли на полуавтоматическом C, N, H-анализаторе. Содержание палладия и меди определяли атомно-абсорбционным методом, а фосфор — фотометрически, в виде фосфорнованадиево-молибденового комплекса.

Синтез 1-аминобутилиден-1,1-бисфосфоновой кислоты (АББФ). Основан на реакциях трихлорида фосфора с бутиронитрилом при добавлении воды и пропускании сухого хлороводорода. Для этого через охлажденную льдом реакцию смесь, состоящую из 10 мл (0.11 моль) PCl₃ в 21 мл (0.24 моль) бутиронитрила, по каплям барботировали сухой хлороводород. Через 5 мин от начала пропускания сухого хлороводорода в охлажденную реакцию смесь при интенсивном перемешивании добавляли по каплям 6.2 мл воды и еще 5—10 мин продолжали пропускать сухой хлороводород; после добавления воды перемешивали в течение часа. Выдержав реакцию смесь сутки при комнатной температуре, бутиронитрил отгоняли до объема, равного одной третьей от первоначального. Выделившийся осадок отделяли на фильтре Шотта, промывали этиловым спиртом. Продукт очищали повторной перекристаллизацией из водного раствора. Выход — 58 %. Получен белый кристаллический осадок с т.пл. 245—247 °С (с разло-

жением). Состав установлен на основании элементного анализа.

Найдено, %: С 20.52, Н 5.40, N 5.80, Р 25.20. C₄H₁₃O₆P₂N. Вычислено, %: С 20.61, Н 5.63, N 6.01, Р 26.31.

В ИК-спектре АББФ, записанном на приборе Specord M-80 в таблетке с KBr, отмечались следующие полосы поглощения фосфоновых PO₃H₂- и PO₃H⁻-групп и протонированной аминогруппы (ν, см⁻¹): 920 ν_s (P-(OH)₂), 1004 ν_{as} (P-(OH)₂), 1052 ν_s (PO₂), 1200 ν_{as} (PO₂), 1164 ν (P=O), 1548 δ_s (NH₃⁺), 1620, 1648 δ_{as} (NH₃⁺) [17—20].

Кислотно-основные свойства АББФ и реакции взаимодействия АББФ с Pd(II). pH-потенциометрическое титрование АББФ проводили 0.103 моль/л раствором КОН, свободным от карбонатов, при 20 ± 0.1 °С. Концентрация кислоты в исходном растворе — 0.005 моль/л, начальный объем титруемых растворов — 20 мл. Для изучения взаимодействия K₂[PdCl₄] с АББФ методами pH-потенциометрии и электронной спектроскопии исследованы серии растворов с постоянной концентрацией K₂[PdCl₄] (C_{Pd(II)} = 2 · 10⁻³ моль/л) в зависимости от концентрации лиганда (C_{H₄L} = 4 · 10⁻⁴—4 · 10⁻³ моль/л). Изучены также серии растворов, содержащих K₂[PdCl₄] и АББФ в соотношении 1:1 и 1:2 (C_{Pd(II)} = 2 · 10⁻³; C_{H₄L} = 2 · 10⁻³, 4 · 10⁻³ моль/л), при добавлении от 0 до 4 экв КОН по отношению к концентрации лиганда. Кривая титрования кислоты содержала около 80 точек. Все исследуемые растворы имели постоянную ионную силу (I = 0.15 моль/л KCl). Измеряли pH и записывали электронные спектры поглощения через 24 ч после приготовления растворов.

Константы образования протонированных форм лиганда и комплексов палладия (II) с учетом наличия в системе комплексных частиц [PdCl₄]²⁻, [PdCl₃(H₂O)]⁻, [PdCl₂(H₂O)₂] и [PdCl(H₂O)₃]⁺ рассчитывали по данным двух параллельных титрований:

$$\beta_{H_z L} = [H_z L] / [L][H]^z; \quad (1)$$

$$\beta = [M_x L_y H_z Cl_q] / [M]^x [L]^y [H]^z [Cl]^q, \quad (2)$$

где L = L⁻⁴.

При вычислениях использовали константы образования хлороаквакомплексов палладия (II): lgβ[PdCl]⁺ = 4.47, lgβ[PdCl₂]⁰ = 7.76, lgβ[PdCl₃]⁻ = 10.17 и lgβ[PdCl₄]²⁻ = 11.54 (I = 1 моль/л HClO₄ +

NaClO_4 , $T = 25^\circ\text{C}$) [21]. Рассчитанные на основании рН-потенциметрического титрования константы образования протонированных форм лиганда АББФ приведены в табл. 1, их значения близки к значениям аналогичных констант 1-аминоэтилен-1,1-бисфосфоновой кислоты (АЭБФ) [12].

Т а б л и ц а 1

Константы образования и кислотной диссоциации протонированных форм АББФ (0.15 моль/л KCl)

H_zL	$\lg\beta$	$\text{p}K$
$[\text{HL}]^{3-}$	11.59 (0.01)	$\text{p}K_4 = 11.59$
$[\text{H}_2\text{L}]^{2-}$	20.95 (0.01)	$\text{p}K_3 = 9.36$
$[\text{H}_3\text{L}]^-$	26.34 (0.01)	$\text{p}K_2 = 5.39$
$[\text{H}_4\text{L}]$	28.30 (0.02)	$\text{p}K_1 = 1.96$

При изучении взаимодействия $\text{Pd}(\text{II})$ с АББФ в ЭСП в области рН 2.45–3.16 и увеличении концентрации лиганда наблюдался сдвиг максимума полосы поглощения от 21000 см^{-1} , обусловленной хлороаквакомплексами палладия(II), к $\sim 25000\text{ см}^{-1}$, что свидетельствует об образовании комплекса палладия(II) с АББФ (рис. 1, а). Сопоставив положения экспериментально наблюдаемого максимума в ЭСП ($\sim 25000\text{ см}^{-1}$) и рассчитанного исходя из значений инкрементов донорных атомов, входящих в состав хромофора $[\text{Pd}; 2\text{Cl}; \text{N}_{\text{амин}}; \text{O}_{\text{фосфон}}]$ (25500 см^{-1}), пришли к заключению о бидентатно-циклической координации молекулы лиганда к палладию(II) атомом азота аминогруппы и атомом кислорода фосфоновой группы [22]. Два оставшихся места в плоскоквадратной координационной сфере палладия(II) занимают анионы хлора.

Аналогичный сдвиг максимума полосы поглощения к 25000 см^{-1} происходил в ЭСП систем, содержащих $\text{K}_2[\text{PdCl}_4] : \text{АББФ} = 1:1$, при увеличении рН от 2.53 до 3.80 (рис. 1, б). При рН > 5 в данной системе максимум полосы поглощения смещался в коротковолновую область спектра до $\sim 28000\text{ см}^{-1}$, что, вероятно, вызвано образованием бислигандного комплекса. В ЭСП систем, содержащих $\text{K}_2[\text{PdCl}_4] : \text{АББФ} = 1:2$, при повышении рН от 2.43 до 5.08 (рис. 1, в) наблюдался сдвиг максимума полосы поглощения от 25000 к 29200 см^{-1} . Такое смещение может быть обусловлено образованием комплекса при коор-

динации второй молекулы лиганда с замыканием второго пятичленного $[\text{N},\text{O}]$ -цикла (рассчитанное значение положения максимума полосы поглощения для хромофора $[\text{Pd}; 2\text{N}_{\text{амин}}; 2\text{O}_{\text{фосфон}}]$ — 30300 см^{-1}).

На основании данных спектрофотометрии и рН-потенциометрии рассчитаны константы образования комплексов палладия с АББФ:

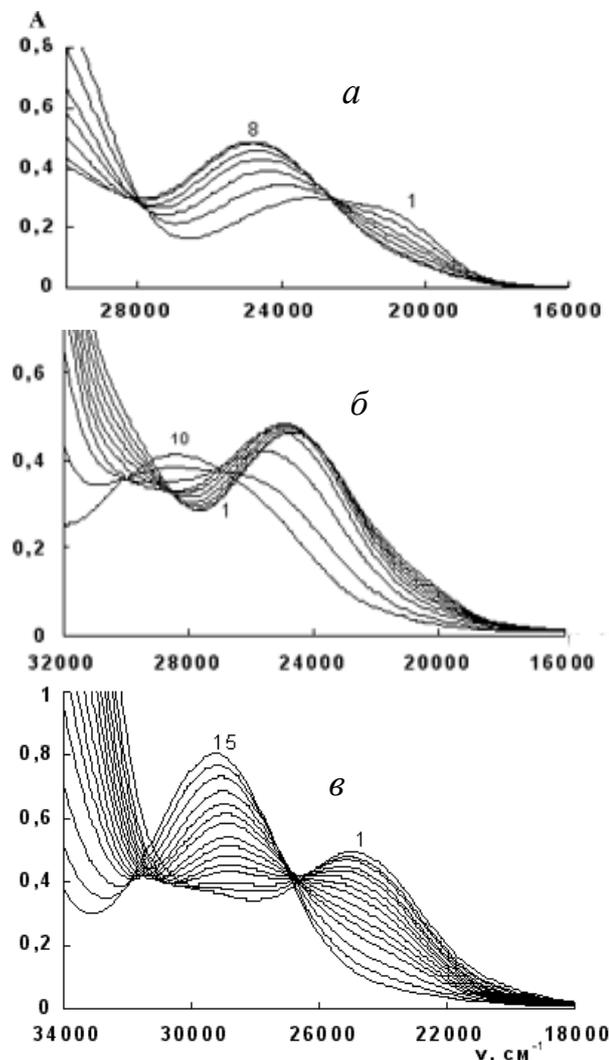
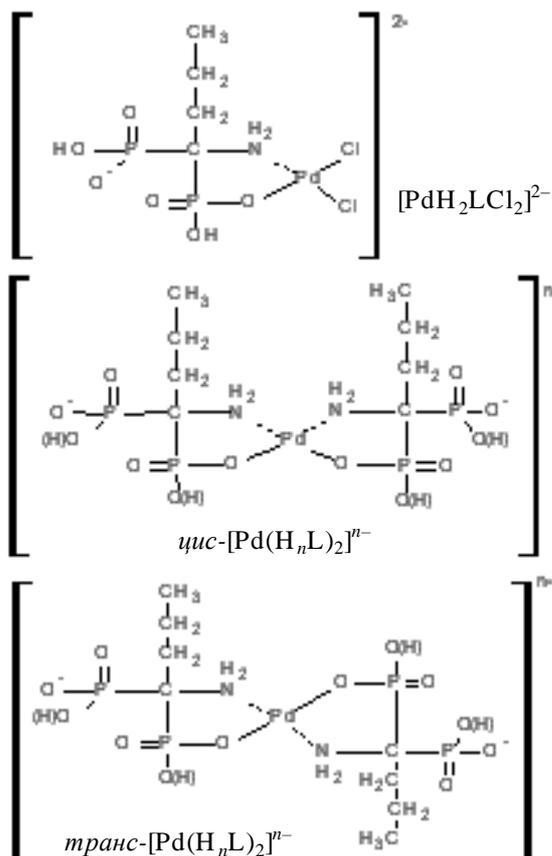


Рис. 1. ЭСП системы $\text{K}_2[\text{PdCl}_4] - \text{АББФ}$ в 0.15 моль/л KCl. а: $C_{\text{Pd}(\text{II})} = 2 \cdot 10^{-3}$; $C_{\text{H}_4\text{L}} = 4 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-3}$ моль/л; рН: 1 – 3.12; 2 – 2.87; 3 – 2.73; 4 – 2.62; 5 – 2.55; 6 – 2.59; 7 – 2.44; 8 – 2.40; б: $C_{\text{Pd}(\text{II})} = C_{\text{H}_4\text{L}} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л; рН: 1 – 2.53; 2 – 2.66; 3 – 2.82; 4 – 3.03; 5 – 3.35; 6 – 3.80; 7 – 4.33; 8 – 4.76; 9 – 5.25; 10 – 6.35; в: $C_{\text{Pd}(\text{II})} = 2 \cdot 10^{-3}$; $C_{\text{H}_4\text{L}} = 4 \cdot 10^{-3}$ моль/л; рН: 1 – 2.43; 2 – 2.60; 3 – 2.70; 4 – 2.86; 5 – 2.95; 6 – 3.07; 7 – 3.18; 8 – 3.29; 9 – 3.45; 10 – 3.58; 11 – 3.72; 12 – 3.89; 13 – 4.19; 14 – 4.53; 15 – 5.08.



$\lg\beta[\text{PdH}_2\text{LCl}_2]^{2-} = 36.87 (0.06)$, $\lg\beta[\text{Pd}(\text{H}_2\text{L})_2]^{2-} = 60.68 (0.09)$ и $\lg\beta[\text{Pd}(\text{H}_2\text{L})(\text{HL})]^{3-} = 57.19 (0.04)$. Небольшие отличия величин констант образования аналогичных комплексов палладия с АЭБФ свидетельствуют об отсутствии существенного влияния углеводородного радикала у атома α -углерода на устойчивость образующихся комплексов.

С использованием рассчитанных констант образования комплексов палладия (II) с АББФ построена диаграмма равновесного распределения комплексов различного состава в зависимости от рН (рис. 2). Из нее видно, что в области рН 2–3 преимущественно существуют комплексы эквимольного состава, а при рН выше 2 начинают образовываться бислигандные комплексы. Для подтверждения полученных результатов проведено исследование комплексообразования палладия (II) с АББФ методом спектроскопии ЯМР ^{31}P (табл. 2).

В спектрах ЯМР ^{31}P серии растворов, содержащих $\text{K}_2[\text{PdCl}_4] : \text{АББФ} = 1:1$ (рН 1.7–3.1), наблюдались сигналы ядер фосфора, соответствующие

некоординированным ($\delta_{\text{р}} 12.8\text{--}16.1$ м.д.) и координированным фосфовым группам в эквимольном ($\delta_{\text{р}} 39.9\text{--}41.0$ м.д.) и бислигандных ($\delta_{\text{р}} 35.3\text{--}37.7$ и $37.6\text{--}39.8$ м.д.) комплексах палладия (II) с АББФ.

Для серии растворов, содержащих $\text{K}_2[\text{PdCl}_4] : \text{АББФ} = 1:2$, в спектрах ЯМР ^{31}P в сильнополюсной области регистрировали сигналы ядер фосфора свободной АББФ, некоординированных фосфовых групп лиганда в комплексах эквимольного состава ($\delta_{\text{р}} 12.5\text{--}13.5$ м.д.) и некоординированных фосфовых групп в бислигандных комплексах ($\delta_{\text{р}} 13.7\text{--}16.3$ м.д.). В слабополюсной области при $\delta_{\text{р}} 40.0\text{--}41.3$ м.д. наблюдались сигналы ядер фосфора координированных фосфовых групп в комплексах эквимольного состава, интегральная интенсивность данных сигналов при 35.3–37.7 и 37.6–39.8 м.д., вероятно, соответствуют ядрам фосфора координированных фосфовых групп в *цис*- и *транс*-изомерах бислигандных комплексов. При рН выше 4 интегральные интенсивности сигналов ядер фосфора некоординированных и координированных фосфовых групп в бислигандных комплексах равны. Подобное перераспределение интегральных интенсивностей сигналов ядер фосфора подтверждает предложенную схему комплексообразования.

Таким образом, по данным рН-потенциометрии, электронной и спектроскопии ЯМР ус-

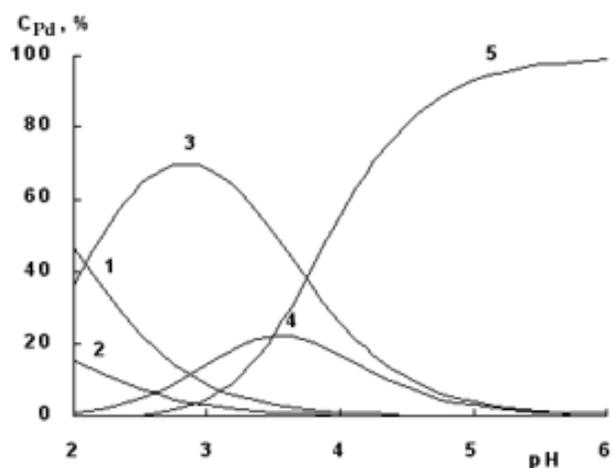


Рис. 2. Диаграмма равновесного распределения комплексов различного состава в системе $\text{K}_2[\text{PdCl}_4] : \text{АББФ} = 1:2$ ($C_{\text{Pd(II)}} = 2 \cdot 10^{-3}$, $C_{\text{H}_n\text{L}} = 4 \cdot 10^{-3}$ моль/л в 0.15 моль/л KCl): 1 – $[\text{PdCl}_4]^{2-}$; 2 – $[\text{PdCl}_3(\text{H}_2\text{O})]^-$; 3 – $[\text{PdH}_2\text{LCl}_2]^{2-}$; 4 – $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{L})_2]^{2-}$; 5 – $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{L})(\text{HL})]^{3-}$.

Т а б л и ц а 2

Равновесные концентрации комплексов палладия (II) с АББФ по данным ЯМР ^{31}P и диаграммы распределения

рН	Интегральная интенсивность сигналов, $\delta^{31}\text{P}$, м.д.				$[\text{PdH}_2\text{LCl}_2]^{2-}$, %		$([\text{Pd}(\text{H}_2\text{L})_2]^{2-} + [\text{PdH}_3\text{L}_2]^{3-})$, %	
	40.7–40.1	38.4–37.9	37.6–35.3	16.0–12.8	ЯМР ^{31}P	Диаграмма распределения	ЯМР ^{31}P	Диаграмма распределения
K_2PdCl_4 : АББФ=1:1 ($C_{\text{Pd(II)}}=0.015$ моль/л)								
1.69	28.57	—	21.60	49.83	57.1	60.5	21.5	10.8
2.01	25.47	—	23.61	50.92	50.9	63.0	23.6	14.3
3.09	29.33	—	28.37	42.30	58.7	60.6	28.3	19.5
K_2PdCl_4 : АББФ=1:2 ($C_{\text{Pd(II)}}=0.015$ моль/л)								
2.23	6.84	—	34.16	59.00	27.4	44.0	68.3	53.5
3.13	5.14	—	37.62	57.24	20.6	17.3	75.2	82.0
4.97	—	7.02	40.83	52.15	—	0.6	95.7	99.1
6.23	—	9.24	40.75	50.01	—	—	96.6	99.3

тановлено, что при взаимодействии $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ с АББФ в водных растворах образуются комплексы эквимольного и бислигандного состава, в которых одна или две молекулы лиганда координированы к палладию (II) атомом азота аминогруппы и атомом кислорода фосфоновой группы.

Синтез монометаллического Pd(II)–АББФ (А) и гетерометаллического Pd(II)–Cu(II)–АББФ (Б) комплексов. Для определения строения комплексов палладия (II) с АББФ в кристаллическом виде был проведен синтез как бислигандного комплекса (по ранее разработанной методике его синтеза с АЭБФ [23]), так и гетерометаллического комплекса на его основе при добавлении нитрата меди (II).

При синтезе бислигандного комплекса палладия с АББФ применяли схему, включающую получение раствора акваиона палладия (II) на первой стадии и непосредственное образование комплекса при добавлении стехиометрического количества лиганда — на второй. К раствору H_2PdCl_4 , полученному при растворении PdCl_2 (0.0354 г, 0.2 ммоль) в 4 мл хлоридной кислоты (0.1 моль/л), приливали 4 мл раствора AgNO_3 (0.1359 г, 0.8 ммоль). Выделившийся осадок AgCl отфильтровывали. К фильтрату, содержащему $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, добавляли АББФ (0.0932 г, 0.4 ммоль). При синтезе гетерометаллического комплекса на второй стадии к раствору, содержащему $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ и АББФ, добавляли нитрат меди (II) (0.0483 г, 0.2 ммоль). В результате медленного упаривания растворов, полученных

по приведенным выше методикам, в эксикаторе над прокаленным CaCl_2 образовались: желтый мелкокристаллический осадок соединения А в случае синтеза бислигандного комплекса и пригодные для РСА монокристаллы желто-зеленого цвета соединения Б из раствора, содержащего Pd(II) и Cu(II) одновременно.

Элементный анализ соединения А свидетельствовал об образовании комплекса $\text{Pd}(\text{H}_3\text{L})_2$.

Найдено, %: Pd 17.2, C 16.02, H 4.04, N 4.32, P 20.5. $[\text{PdC}_8\text{N}_2\text{P}_4\text{O}_{12}\text{H}_{12}]$ (А). Вычислено, %: Pd 18.66, C 16.85, H 4.21, N 4.91, P 21.72.

На основании данных элементного анализа соединения Б можно утверждать об образовании гетероядерного комплекса с мольным соотношением Cu(II):Pd(II): АББФ = 2:1:2.

Найдено, %: Cu 15.72, Pd 13.36, P 15.22, C 11.81, H 4.02, N 3.90. $[\text{C}_8\text{H}_{32}\text{Cu}_2\text{N}_2\text{O}_{18}\text{P}_4\text{Pd}]$ (Б). Вычислено, %: Cu 15.86, Pd 13.28, P 15.47, C 11.98, H 3.99, N 3.49.

Рентгеноструктурный эксперимент для монокристалла $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]_2[\text{Pd}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NO}_6\text{P}_2)_2]$ (Б) проведен на дифрактометре Bruker AXS SMART APEX-II CCD (излучение $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) при температуре 293 (2) К, результаты приведены в табл. 3. Данные собраны в режиме ω -сканирования и интегрированы программой SAINT+ [24]. Коррекция абсорбции выполнена с применением техники мультисканирования в программе SADABS [25]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным методом наименьших

Т а б л и ц а 3

Кристаллографические данные соединения Б

Параметры	Значения
Эмпирическая формула	$[C_8H_{32}Cu_2N_2O_{18}P_4Pd]$
Молекулярная масса	801.5
Размеры кристалла	0.55×0.17×0.06 мм
Кристаллическая система	Тетрагональная
Пространственная группа	$P-4c2$
$a, c, \text{Å}$	15.3374 (3), 9.9639 (3);
$V, \text{Å}^3; Z$	2343.87 (12); 2
$\rho_{\text{расч}}, \text{г/см}^{-3}$	1.917
$F(000)$	1346
$\mu, \text{мм}^{-1}$	1.59
$\lambda, \text{Å}$	0.71073
$T, \text{К}$	293(2)
R_1, wR_2, S	0.039, 0.099, 1.05
$\Delta\rho_{\text{min/max}}, e/\text{Å}^{-3}$	0.59/-0.44

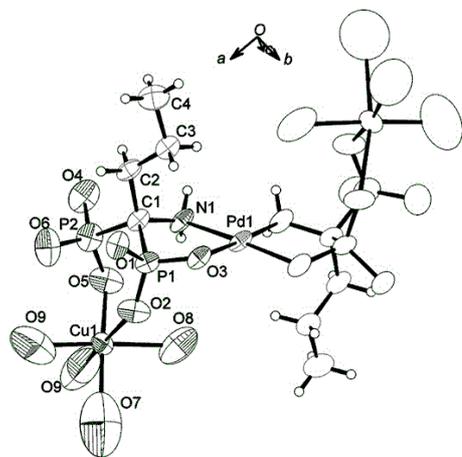


Рис. 3. Структура молекулы соединения Б.

квадратов для всех отражений, с использованием пакета программ SHELXTL [26]. Атомы водорода молекул гидратной воды и фосфоновых групп лиганда не были локализованы вследствие диффузного характера электронной плотности в непосредственной близости от атомов кислорода. Атомы водорода алкильного заместителя и аминогруппы лиганда размещены в геометрически идеализированных позициях в соответствии с моделью наездника.

В структуре гетерометаллического комплекса можно выделить фрагменты $[Pd(C_4H_{10}NO_6P_2)_2]^{4+}$ и $[Cu(O)_2(H_2O)_4]^{2+}$ (рис. 3). Длины связей N–C, C–P и P–O координированных молекул

АББФ в гетерометаллическом комплексе соизмеримы с аналогичными длинами связей в исследованных α -аминобисфосфоновых кислотах [7, 9, 10, 14, 23]. Координационное окружение палладия (II) в гетерометаллическом комплексе при бидентатной координации двух молекул АББФ атомами азота аминогрупп и кислорода фосфоновых групп имеет плоскочетырёхугольное строение с незначительным тетраэдрическим искажением. Величины валентных углов N(1)–Pd(1)–O(3) и N(1')–Pd(1)–O(3') немного меньше по сравнению с идеальным углом 90° , что можно объяснить особенностью пространственного искажения при реализации пятичленного цикла, приводящего к увеличению значения экзоциклического угла O(3)–Pd(1)–O(3') до $92.5(3)^\circ$ (табл. 4).

Полиэдр Cu(1) имеет геометрию квадратной бипирамиды и состоит из двух атомов кислорода фосфоновых групп лиганда и четырех атомов кислорода молекул воды, три из которых (O(7), O(8), O(9)) являются кристаллографически независимыми. Вершины O(2) и O(9ⁱ) удалены от плоскости (O(5), O(7), O(8), O(9)) на 2.387 (7) и 2.7816 (19) Å (табл. 4), что является типичным для Ян-Теллеровского искажения. В кристалле фрагменты $[Cu(O)_2(H_2O)_4]^{2+}$ расположены вокруг 4-го порядка, параллельной кристаллографической оси c, образуя бесконечные слои, в которых 4 атома Cu и 4 мостиковые атома кислорода молекул воды формируют цикл, по форме близкий к квадрату (рис. 4).

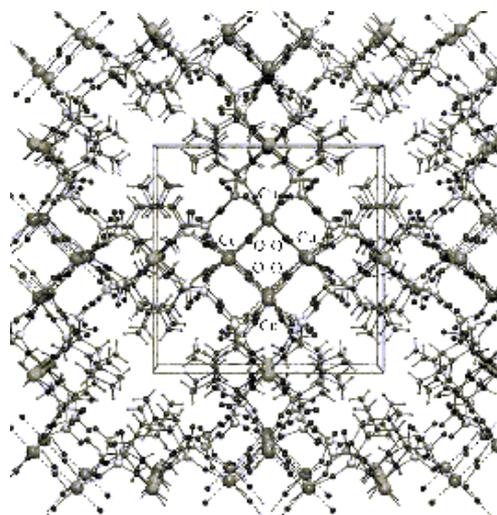


Рис. 4. Вид молекулярных слоев в проекции вдоль оси c.

Т а б л и ц а 4

Выбранные длины связей и углы соединения Б

Длина связи, Å		Длина связи, Å		Длина связи, Å	
Pd1–N1 ⁱ	2.014 (6)	P1–C1	1.842 (7)	Cu1–O8	2.182 (11)
Pd1–N1	2.014 (6)	P2–O6	1.495 (8)	Cu1–O7	2.376 (4)
Pd1–O3 ⁱ	2.037 (5)	P2–O5	1.526 (8)	Cu1–O2	2.387 (7)
Pd1–O3	2.037 (5)	P2–O4	1.541 (7)	O7–Cu1 ⁱⁱ	2.376 (4)
P1–O2	1.503 (6)	P2–C1	1.829 (8)	N1–C1	1.497 (10)
P1–O3	1.522 (6)	Cu1–O5	1.964 (8)	C3–C2	1.510 (13)
P1–O1	1.541 (6)	Cu1–O9	2.028 (19)	C3–C4	1.531 (12)
				C2–C1	1.545 (11)
Угол, град		Угол, град		Угол, град	
N1 ⁱ –Pd1–N1	91.5 (3)	O5–P2–O4	109.0 (4)	P1–O2–Cu1	134.6 (4)
N1 ⁱ –Pd1–O3 ⁱ	88.1 (2)	O6–P2–C1	108.4 (4)	P1–O3–Pd1	113.0 (3)
N1–Pd1–O3 ⁱ	176.8 (3)	O5–P2–C1	106.6 (4)	P2–O5–Cu1	121.7 (4)
N1 ⁱ –Pd1–O3	176.8 (3)	O4–P2–C1	104.6 (4)	Cu1–O7–Cu1 ⁱⁱ	174.1 (11)
N1–Pd1–O3	88.1 (2)	O5–Cu1–O9	99.6 (5)	C1–N1–Pd1	114.7 (4)
O3 ⁱ –Pd1–O3	92.5 (3)	O5–Cu1–O8	85.3 (4)	C2–C3–C4	110.4 (7)
O2–P1–O3	113.7 (4)	O9–Cu1–O8	173.4 (6)	C3–C2–C1	117.5 (7)
O2–P1–O1	112.5 (4)	O5–Cu1–O7	170.3 (4)	N1–C1–C2	110.6 (7)
O3–P1–O1	108.3 (3)	O9–Cu1–O7	84.6 (7)	N1–C1–P2	106.6 (5)
O2–P1–C1	110.9 (4)	O8–Cu1–O7	91.3 (6)	C2–C1–P2	109.6 (5)
O3–P1–C1	104.5 (3)	O5–Cu1–O2	87.0 (3)	N1–C1–P1	106.8 (5)
O1–P1–C1	106.4 (3)	O9–Cu1–O2	100.7 (6)	C2–C1–P1	111.7 (5)
O6–P2–O5	112.6 (5)	O8–Cu1–O2	75.1 (3)	P2–C1–P1	111.4 (4)
O6–P2–O4	115.0 (5)	O7–Cu1–O2	100.9 (2)		

П р и м е ч а н и е. Элементы симметрии: (i) $-x+1, -y+2, z$; (ii) $-y+1, -x+1, -z+3/2$; в скобках — стандартное отклонение последней значащей цифры.

Выводы. В результате проведенных исследований определены состав, строение и устойчивость комплексов палладия (II) с АББФ, образующихся в растворе с физиологической концентрацией хлорид-ионов (0.15 моль/л KCl). Получен и структурно охарактеризован гетерометаллический комплекс $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]_2[\text{Pd}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NO}_6\text{P}_2)_2]$, в котором две молекулы лиганда координированы к палладию (II) бидентатно атомами азота аминогруппы и кислорода фосфонової группы, что соответствует установленному способу координации лиганда в бислигандных комплексах, образующихся в растворе. В образовании координационных связей с ионом меди (II) в гетерометаллическом комплексе участвуют два атома кислорода фосфонової групп АББФ,

связанной в бислигандный комплекс с палладием (II).

РЕЗЮМЕ. Методами рН-потенціометрії, електронної та ЯМР ^{31}P спектроскопії визначено, що при взаємодії $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ і 1-амінобутиліден-1,1-бісфосфонової кислоти (АББФ, H_4L) у водних розчинах при фізіологічній концентрації хлорид-іонів (0.15 моль/л KCl) у залежності від співвідношення метал : ліганд і рН утворюються комплекси еквімолярного та біслігандного складу, в яких одна або дві молекули ліганду координовані до палладію (II) атомами азоту аміногрупи та кисню фосфонової групи із замиканням одного або двох п'ятичленних хелатних циклів. Розраховано константи утворення комплексів складу $[\text{PdH}_2\text{LCl}_2]^{2-}$ ($\lg\beta = 36.87(6)$), $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{L})_2]^{2-}$ ($\lg\beta = 60.68(9)$) і $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{L})(\text{HL})]^{3-}$ ($\lg\beta = 57.19(4)$). Синтезовано біслігандний комплекс Pd(II) з АББФ (А) та гетерометалічний комплекс Pd(II)—Cu(II) з АББФ (Б). Отримано монокристали сполуки (Б), для якої проведено рентгеноструктурне дослідження.

Ключові слова: гетерометалічні комплекси, комплекси палладію (II), амінобісфосфонової кислоти, константи утворення комплексів, рентгеноструктурний аналіз.

SUMMARY. It has been found by pH potentiometry, electron spectroscopy and ^{31}P NMR spectroscopy that when $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ interacts with 1-aminobutylidene-1, 1-bisphosphonic acid (ABBP, H_4L), complexes of equimolar and bisligand composition, in which one or two ligand molecules are coordinated to palladium (II) by a nitrogen atom of amine group and an oxygen atom of phosphonic group with closure of one or two five-membered chelate rings, are formed in aqueous solutions at the physiologic concentration of chloride ions (0.15 mol/L KCl) depending on the metal: ligand ratio and pH. Formation constants of complexes of the composition $[\text{PdH}_2\text{LCl}_2]^{2-}$ ($\lg\beta = 36.87(6)$), $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{L})_2]^{2-}$ ($\lg\beta = 60.68(9)$) and $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{L})(\text{HL})]^{3-}$ ($\lg\beta = 57.19(4)$) have been calculated. A bisligand complex of Pd(II) with ABPA (A) and a heterometallic complex of Pd(II)—Cu(II) with ABPA (B) have been synthesized. Single crystals of the compound (B) have been obtained, for which an X-ray diffraction study has been carried out.

Keywords: heterometallic complexes, palladium (II) complexes, aminobisphosphonic acids, formation constants of complexes, X-ray diffraction analysis.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zhang S., Gangal G., Uludag H. // Chem. Soc. Rev. -2007. -**36**. -P. 507—531.
2. Rondeau J.-M., Bitsch F., Bourgien E. et al. // Chem. Med. Chem. -2006. -**1**. -P. 267—273.
3. Матковская Т.А., Попов К.И., Юрьева Э.А. Бифосфонаты. Свойства, строение и применение в медицине. -М.: Химия, 2001.
4. Tusek-Bozic L., Frausin F., Scarcia V., Furlani A. // J. Inorg. Biochem. -2003. -**95**. -P. 259.
5. Tusek-Bozic L., Matijasic I., Vocelli G. et al. // Inorg. Chim. Acta. -1991. -**185**, № 2. -P. 229.
6. Ефименко И.А., Шишилов О.Н. // Координац. химия. -2012. -№ 14. -С. 1—28.
7. Дудко А.В., Бонь В.В., Козачкова А.Н. и др. // Укр. хим. журн. -2008. -**72**, № 10. -С. 104—108.
8. Пат. на корисну модель № 47927, Україна, МПК C07F 9/00. -Опубл. 25.02.2010; Бюл. № 4.
9. Dudko A.V., Bon V.V., Kozachkova A.N., Pekhnyo V.I. // Acta Cryst. -2009. -**E65**. -P. o1961—o1963.
10. Дудко А.В., Царик Н.В., Козачкова А.Н., Пехньо В.И. // Укр. хим. журн. -2010. -**76**, № 6. -С. 71—73.
11. Дудко А.В., Царик Н.В., Козачкова А.Н., Пехньо В.И. // Там же. -2008. -**72**, № 7. -С. 12—17.
12. Козачкова А.Н., Дудко А.В., Царик Н.В. и др. // Журн. неорган. химии. -2011. -**56**, № 9. -С. 1571—1577.
13. Козачкова А.Н., Дудко А.В., Царик Н.В. и др. // Координац. химия. -2011. -**37**, № 12. -С. 943—949.
14. Козачкова А.Н., Царик Н.В., Дудко А.В. и др. // Журн. структур. химии. -2013. -**54**, № 2. -С. 251—257.
15. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы / Под ред. И.И.Черняева. -М.: Наука, 1964.
16. Zekany L., Nagypal I. Computational methods for the determination of formation constants / Ed. by D.J. Leggett. -New York: Plenum Press, 1985. -P. 291.
17. Бихман Б.И., Уринович Е.М., Киреева А.Ю. и др. // Журн. неорган. химии. -1973. -**18**, № 9. -С. 2406—2409.
18. Афонин Е.Г., Матковская Т.А., Печурова Н.И. // Журн. общ. химии. -1988. -**58**, № 7. -С. 1512—1516.
19. Афонин Е.Г., Баукова Е.Ю., Печурова Н.И. // Там же. -1991. -**61**, № 2. -С. 295—300.
20. Беллами Л.Б. // Инфракрасные спектры сложных молекул. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963. -С. 338—339.
21. Elding L.I. // Inorg. Chim. Acta. -1972. -**6**, № 4. -P. 647.
22. Козачкова А.Н., Царик Н.В., Костромина Н.А., Пехньо В.И. // Укр. хим. журн. -2007. -**73**, № 3. -С. 15—19.
23. Dudko A., Bon V., Kozachkova A et al. // Acta Cryst. -2010. -**E66**. -P. m170—m171.
24. Bruker (2007). APEX2, SAINT-Plus. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
25. Bruker (2001). SADABS. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
26. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. -2008. -**A64**. -P. 112.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев
Институт металлофизики им. Г.В.Курдюмова
НАН Украины, Киев

Поступила 19.06.2015