

УДК 541.49+541.66

Ортікова В.В., викл.; Чундак С.Ю., д.х.н., проф.; Бузаш В.М., к.х.н., доц.

КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ ЗД-МЕТАЛІВ З ДИКАРБОНОВИМИ КИСЛОТАМИ РЯДУ БІЦИКЛО[2.2.1]ГЕПТЕНУ. СИНТЕЗ, ВИВЧЕННЯ СКЛАДУ, БУДОВИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м. Ужгород,
вул. Підгірна, 46; e-mail: o-t-veronika@yandex.ua

Відомо, що координаційні сполуки Зд-металів з дикарбонowymi кислотами володіють біологічною активністю, а саме вони є ефективними сільськогосподарськими фунгіцидами [1-4]. Завдяки вдалому поєднанню хімічних, біологічних і токсикологічних властивостей координаційні сполуки складу $K_2[MeL_2(H_2O)_2]$ заслуговують більш детального вивчення, щоб у випадку їх успішних польових випробувань володіти більш повною інформацією про них.

Велика увага, що приділяється хімії похідних норборнена, викликана значними фармакофорними властивостями біциклічного каркасу, присутність якого надає великій кількості похідних заміщених норборненів (амінів, амідів, сульфонамідів і т.і.) різноманітну та високу біологічну активність.

Використана в якості хелатуючого ліганду дикарбонова кислота ряду біцикло[2.2.1]гептену, каркасна будова якої сприяє утворенню координаційно ненасичених комплексних сполук, а масивний вуглеводневий радикал – підвищенню ліпідорозчинності. Як вихідна сировина для синтезу координаційних сполук служить промислово доступний і не дорогий ангідрид біцикло[2.2.1]гепт-5-ен-ендо,ендо-2,3-дикарбонової кислоти (ендиковий ангідрид) – аддукт дієнового синтезу циклопентадієна, що спалюється як відход коксо- та нафтохімічних виробництв, і малеїнового ангідриду. Ангідрид привертає увагу як поліфункціональна сполука, що відкриває широкі можливості для його модифікації, і як сполука з конформаційно жорсткою структурою, яка викликає підвищений інтерес до вивчення стереохімії реакцій даної речовини [5, 6].

У свою чергу нітрогеновмісні похідні ендикового ангідриду відомі як біологічно активні речовини, зокрема, іміди володіють антиаритмічною, психотропною, анальгетичною і протимікробактеріальною дією, застосовуються як інсектициди, гербіциди, термостійкі полімери, термоотверджуючі агенти, стабілізатори полімерних композицій. Діаміди на основі ангідриду значно менш відомі, але біологічна активність і широкий спектр використання деяких з них вже описувався. В той час як розробці методів синтезу і дослідженню реакційної здатності дикарбоксимідів, отриманих з використанням промислового доступного ангідриду, присвячено безліч публікацій, моноаміди (амідокислоти) і діаміди на його основі вивчено недостатньо [7, 8].

Деякі N-алкілзаміщені аміді циклічних дикарбонових кислот застосовують в медицині як препарати загальнозміцнюючої дії на центральну нервову систему. Серед них найбільш відомі неоспіран, вандід, анакардіол і ендомід [9, 10]. Метаболізм останнього детально вивчений у роботі [10]. Кох і співр. [9, 11-13] запропонували методики отримання обширної групи *транс*-діамідів ряду біцикло[2.2.1]гепт-2-ена і біцикло[2.2.2]окт-2-ена.

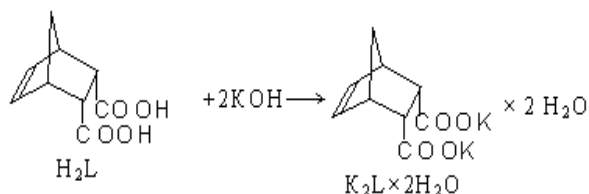
Виробництво конкурентоспроможних фунгіцидів на його основі можна налагодити на вітчизняному обладнанні з доступної сировини. Тому актуальність даного дослідження є виправданою. Метою даного дослідження є синтез координаційних сполук марганцю(II), кобальту(II), нікелю(II), міді(II) та цинку(II) з біцикло[2.2.1]гепт-5-ен-ендо-2,3-цис-дикарбоксилатом калію, встановлення будови їх координаційних поліедрів в

водних розчинах, вивчення термічної стійкості і термічно індукованих перетворень.

Експериментальна частина

Синтез ліганду

Синтез біцикло[2.2.1]гепт-5-ен-ендо-цис-дикарбонову кислоту (H_2L) проводили згідно [14-16]. Біцикло[2.2.1]-гепт-5-ен-ендо-2,3-цис-дикарбоксилат калію одержують при взаємодії розчину гідроксиду калію 23,94 г, розчиненого в 70 мл води та 82,0 г біцикло[2.2.1]гепт-5-ен-ендо-цис-дикарбонової кислоти з такою швидкістю, щоб температура реакційної суміші не перевищувала $70-80^\circ C$. Потім суміш кип'ятять зі зворотнім холодильником протягом 2-х годин, після чого розчин упарюють до початку кристалізації, охолоджують, фільтрують, промивають осад на фільтрі холодною водою, етиловим спиртом, ефіром і сушать у вакуум-ексикаторі до сталої маси. Вихід складає 95,0 % від теоретичного. Нейтралізацією H_2L гідроксидом калію з подальшим висушуванням отриманих продуктів у вакуумі при кімнатній температурі отримано $K_2L \times 2H_2O$ (**I**). Подальше нагрівання солі на повітрі при температурі $140^\circ C$ призводить до втрати 1 молекули води і до одержання $K_2L \times H_2O$ (**II**).



Загальна методика синтезу координаційних сполук з $K_2L \times 2H_2O$

До концентрованого водного розчину 0,01 моль нітрату перехідного металу, розчиненого в мінімальній кількості води, повільно, при інтенсивному перемішуванні приливають 0,02 моль концентрованого водного розчину $K_2L \times 2H_2O$. Суміш

витримують при температурі $95^\circ C$ на водяній бані протягом 30 хв., після чого охолоджують, фільтрують через скляний щільний фільтр, осад промивають кількома порціями холодної води, етиловим спиртом, ефіром і висушують у вакуумі при кімнатній температурі до сталої маси.

За даною методикою синтезовано координаційні сполуки складу: $K_2[MnL_2(H_2O)_2]$ (**III**), $K_2[CoL_2(H_2O)_2]$ (**IV**), $K_2[NiL_2(H_2O)_2]$ (**V**), $K_2[CuL_2(H_2O)_2]$ (**VI**), $K_2[ZnL_2(H_2O)_2]$ (**VII**).

Дані елементного аналізу, забарвлення, вихід синтезованих координаційних сполук, а також ліганду приведені у табл. 1. Магнітну сприйнятливість вимірювали методом Гуї. Результати обчислень величин ефективних магнітних моментів приведені також в табл. 1 [17].

Як видно з приведених в табл. 1 результатів елементного аналізу координаційних сполук склад останніх характеризується співвідношенням $M:L^{2-} = 1:2$ і підтверджує хорошу відновлюваність методики синтезу комплексів $K_2[ML_2(H_2O)_2]$, де $M^{n+} = Mn(II)$, $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$ та $Zn(II)$. Слід відмітити, що синтезовані продукти добре зберігаються протягом тривалого часу, що свідчить про їх стійкість, але погано розчинні у холодній воді.

ІЧ-спектри поглинання реєструвались на спектрофотометрі UR-20 в області $400-4000\text{ cm}^{-1}$ із застосуванням методик розтирання зразків у вазеліновій олії або ж пресування продуктів в таблетках броміду калію. Віднесення смуг поглинання в цих спектрах представлено в табл. 2.

Електронні спектри поглинання синтезованих координаційних сполук нікелю(II) та купруму(II) у водному розчині досліджувались з використанням спектрофотометра «SPECORD UV-VIS». Віднесення смуг поглинання до електронних переходів в електронних спектрах приведено в табл. 3.

Таблиця 1. Дані елементного аналізу синтезованих координаційних сполук 3d-металів з $K_2L \times 2H_2O$

Сполука	Знайдено, %			Брутто-формула	Розраховано, %			Колір	Вихід, %	$\mu_{\text{эф.}}$, M_B
	М	С	Н		М	С	Н			
$K_2L \times 2H_2O$ (I)	-	36,76 36,54	4,14 4,09	$C_9H_{12}K_2O_6$	-	36,68	4,10	білий	95	-
$K_2L \times H_2O$, (II)	-	39,53 39,42	3,72 3,67	$C_9H_{10}K_2O_5$	-	39,45	3,64	білий	98	-
Координаційні сполуки складу $K_2[ML_2(H_2O)_2]$										
Mn^{2+} , (III)	10,46 10,34	40,91 40,76	3,77 3,83	$C_{18}H_{20}MnK_2O_{10}$	10,38	40,82	3,80	рожевий	83	5,86± 0,02
Co^{2+} , (IV)	11,07 11,10	41,07 41,14	3,85 3,87	$C_{18}H_{20}CoK_2O_{10}$	11,04	40,62	3,77	бузковий	66	4,91± 0,04
Ni^{2+} , (V)	11,20 10,91	40,58 41,02	3,83 3,90	$C_{18}H_{20}NiK_2O_{10}$	10,96	40,54	3,78	салатовий	63	3,44± 0,02
Cu^{2+} , (VI)	11,81 11,78	39,14 39,24	4,18 4,35	$C_{18}H_{20}CuK_2O_{10}$	11,81	40,18	3,74	голубий	75	2,06± 0,01
Zn^{2+} , (VII)	12,05 12,15	39,41 39,56	4,09 4,17	$C_{18}H_{20}ZnK_2O_{10}$	12,10	40,03	3,73	білий	88	*д.

*д. – діамантний.

Таблиця 2. Віднесення смуг поглинання в ІЧ-спектрах координаційних сполук $K_2[ML_2(H_2O)_2]$

Віднесення смуг поглинання, cm^{-1}	М						
	K_2LxH_2O (II)	Mn^{2+} , (III)	Co^{2+} , (IV)	Ni^{2+} , (V)	Cu^{2+} , (VI)	Zn^{2+} , (VII)	
$\nu(OH)$	3410	3404	3318	3342	3364	3374	
$\Delta\nu(OH)$	190	196	282	256	236	226	
$\nu(COO)_{as}$	1550	1578	1570	1576	1581	1570	
$\nu(COO)_s$	1452	1462	1444	1440	1442	1432	
$\Delta\nu(COO)$	98	116	126	136	149	138	
$\delta(НОН)$	1651	1748	1737	1748	1729	1744	
М-ОН ₂	Маятн.	-	887	887	876	860	850
	Віяльн.	-	725	728	724	728	714
	Трансл.	-	693	688	680	695	698
Енергія водневого зв'язку по:	Соколову	-	3,29 3,40	4,89	4,48	4,10	3,92
	Бреджеру-Бауеру	-	4,39 4,58	6,58	5,97	5,46	5,23

Таблиця 3. Електронні спектри поглинання і склад координаційних сполук у водному розчині

Електронний перехід	K ₂ L	λ_{max} , нм або см ⁻¹	
		[NiL ₂ (H ₂ O) ₂] ²⁻	[CuL ₂ (H ₂ O) ₂] ²⁻
${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$	-	10000 см ⁻¹ (1000 нм) ($\epsilon=14$)	-
${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g} (F)$	-	15221 см ⁻¹ (655 нм) ($\epsilon=12$)	-
${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g} (P)$	-	26666 см ⁻¹ (375 нм) ($\epsilon=21$)	-
$dx^2 - y \rightarrow dxy$ $dx^2 - y^2 \rightarrow dxz^2$ $dx^2 - y^2 \rightarrow dxy, dyz$	-	-	11535 см ⁻¹ (867 нм) ($\epsilon=27$)
$n \rightarrow \lambda^*$	240	256	260

Як видно з приведених в табл. 3 даних при переході від некоординованого до координованого стану L²⁻ смуга поглинання 240 нм в УФ-області його електронного спектру піддається зміщенню внаслідок зменшення електронної густини на карбоксильних атомах кисню біциклічного ліганду при утворенні комплексу.

Так, для нікелевого комплексу виявлений гіпсохромний зсув всіх трьох смуг поглинання характерних для октаедричних комплексів, що супроводжується гіпохромним ефектом ($\epsilon=12-21$), який прийнятний для октаедричних комплексів іонів d-перехідних металів першого ряду. Аналогічне явище характерне і для комплексів кобальту(II) і мангану(II).

Для мідного комплексу в ближній ІЧ-області електронного спектру проявляється широка симетрична смуга поглинання з $\lambda_{\text{max}} \approx 868$ нм ($\epsilon=27$), яка відповідає декільком електронним переходам. Крім того, ще однією причиною, що викликає затруднення віднесення електронних переходів вищезгаданій смуги поглинання для мідного комплексу, являється ефект Яна-Теллера [18].

Поскілки Zn(II) відноситься до числа d¹⁰-систем, в його сполуці відсутні d-d-електронні переходи, які зумовлюють забарвлення йону. Тому слід тільки припустити про октаедричну будову комплексу йону цинку.

В кристалічному стані забарвлення координаційних сполук мало чим відрізняється від такого ж у водному розчині, що дає можливість припустити про октаедричну

будову досліджуваних сполук в індивідуальному стані.

Результати та їх обговорення

При взаємодії водних розчинів йонів перехідних металів (Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺) з K₂L у співвідношенні M:L=1:2 утворюються сполуки складу K₂[ML₂(H₂O)₂].

Вимірювання статичної магнітної сприйнятливості виявило, що в комплексах Марганцю(II), Кобальту(II) та Нікелю(II) стабілізовано високоспіновий стан окислення +2 (див. табл. 1).

Мідний продукт володіє нормальним для d⁹-систем ефективним магнітним моментом, що підтвердило як ступінь окиснення міді +2, так і його мономерну будову.

Порівняльний аналіз положення смуг поглинання валентних коливань $\nu(\text{COO}^-)_{\text{as}}$ та $\nu(\text{COO}^-)_{\text{s}}$, в ІЧ-спектрах вихідного ліганду та координаційних сполук дозволили зробити висновок, що L²⁻ в досліджуваних комплексах є бідентатним, утворюючи при цьому два семичленні металоцикли, що добре узгоджується із даними приведеними в [19, 20].

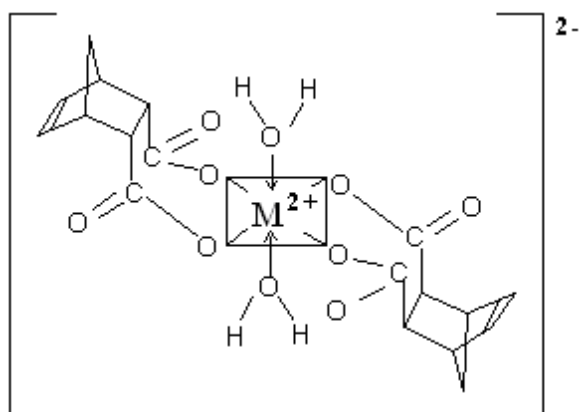
Саме ендо-цис-конформація карбоксильних груп ліганду L²⁻ наближує міцність семичленних металоциклів синтезованих координаційних сполук до шестичленних.

Величини різниці $\Delta\nu(\text{COO}^-)_{\text{as}} - \Delta\nu(\text{COO}^-)_{\text{s}}$ (див. табл. 2) підтверджують припущення про мономерний характер синтезованих координаційних сполук [21].

Короткохвильове зміщення на 90-135 см⁻¹ частоти деформаційного коливання $\delta(\text{HOH})$, наявність в ІЧ-спектрах виділених

продуктів смуг поглинання, характерних для маятникових ($800-900\text{ см}^{-1}$), віяльних ($700-750\text{ см}^{-1}$) і трансляційних ($630-700\text{ см}^{-1}$) коливань, а також довгохвильове зміщення частоти валентного коливання $\nu(\text{OH})$ на $190-287\text{ см}^{-1}$ служить вказівкою на координацію молекул води центральним іоном [22, 23].

Таким чином, враховуючи дані елементного аналізу, результати вимірювання статичної магнітної сприйнятливості, ІЧ- та УФ-спектрів поглинання синтезованих координаційних сполук, а також своєрідність каркасної будови та геометричних особливостей біциклічного ліганду найбільш імовірно слід вважати для досліджуваних сполук симетричну транс-координацію, що передається наступною схемою:



Пропонована будова синтезованих комплексів узгоджується із відомими даними.

На підставі довгохвильового зміщення частоти валентного коливання $\nu(\text{OH})$ в ІЧ-спектрах досліджуваних координаційних сполук методами Соколова [24, 25] та Беджера-Бауера [26] розраховано енергію міжмолекулярних водневих зв'язків. Результати розрахунків приведені в табл. 2.

На величину енергії міжмолекулярного зв'язку певною мірою впливає природа як центрального атома, так і біциклічного ліганду. Ймовірно, це пояснюється неоднаковою віддаленістю некоординованих атомів кисню карбоксилат-іонів від атомів водню координованих молекул води. Так, мінімальні значення енергії міжмолекулярного водневого зв'язку виявлено для сполук $\text{Mn}(\text{II})$ (відстань $\text{H}\dots\text{O}$ – максимальна внаслідок великого значення радіусу іону марганцю та для залізних і цинкових продуктів).

В той же час для кобальтових продуктів спостерігаються максимальні значення EH -зв'язку, а для сполук нікелю(II) та міді(II) остання приймає проміжкове значення.

На наш погляд, погану розчинність досліджуваних координаційних сполук у різних по своїй природі розчинниках слід віднести на рахунок утворення за допомогою міжмолекулярних водневих зв'язків досить міцних міжмолекулярних асоціатів.

Висновки

1. Синтезовано координаційні сполуки складу $\text{K}_2[\text{ML}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, де $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}(\text{II}), \text{Co}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II}), \text{Cu}(\text{II}), \text{Zn}(\text{II})$, $\text{L}^{2-} =$ біцикло[2.2.1]гепт-5-ен-ендо-2,3-цис-дикарбоксилат калію.
2. Методами ІЧ-спектроскопії та магнетохімії встановлено способи координації L^{2-} та молекул води до іонів металів, а також підтверджено мономерну будову мідних комплексів.
3. Методами Соколова та Беджера-Бауера розраховано енергію міжмолекулярного водневого зв'язку і досліджено його залежність від природи йону 3d-перехідного металу та біциклічного ліганду.
4. Запропоновано будову координаційних поліедрів в індивідуальному стані на підставі сукупності отриманих результатів.

Список використаних джерел

1. Басканов Ю.А., Шаповалов А.А. Регуляторы роста растений. М.: *Знание*, 1982, №6, С. 7-9.
2. Верзилов В.Ф. Регуляторы роста растений и их применение в растениеводстве. М.: *Наука*, 1971, С. 45-46.
3. Стеценко А.И. Противоопухолевые свойства комплексных соединений платины и других переходных металлов. *Журн. Всес. Хим. Общ. им. Д.И. Менделеева*. 1976, 21, 691.
4. Стеценко А.И., Преснов М.А., Коновалова А.Л. Химия противоопухолевых комплексных соединений платины. *Усп. Химии*. 1981, 50(4), 665-692.
5. Пальчиков В.О. Оксиген- та нітрогенвісні похідні ангідриду біцикло[2.2.1]гепт-5-ен-ендо, ендо-2,3-дикарбонової кислоти. Синтез і властивості: *Автореф. дис. ... канд. хім. наук: 02.00.03, УДХТУ. Дніпропетровськ*, 2007.
6. Пальчиков, В.А. Взаимодействие эпоксисульфоланов с азотсодержащими нуклеофильными реагентами. Реакционная способность и биологическая активность аминспиртов и

родственных соединений. Вісн. Дніпропетр. ун-ту. Сер. Хім. 2010, 18(16), 63-78.

7. Касьян Л.И., Крищик О.В., Красовский В.А., Оковитый С.И., Тарабара И.Н., Пальчиков В.А. Реакции эндикового ангидрида с гетероароматическими аминами. *Вопр. химии и хим. технологии*. 2004, 2, 35-40.

8. Касьян Л.И., Крищик О.В., Пальчиков В.А., Тарабара И.Н. Получение и свойства продуктов аминолита ангидрида бицикло[2.2.1]гепт-2-ен-эндо,эндо-5,6-дикарбоновой кислоты. *Вісн. Дніпропетровського університету. Хімія*. 2004, 10, 10-21.

9. Зленко Е.Т., Касьян Л.И., Хоменко Ю.С., Пальчиков В.А., Подласая А.Н. Новый потенциальный анальгетик из группы имидов. *Актуальні питання фармацевтичної та медичної науки та практики*. 2006, 3(15), 565-571.

10. Bodmann R., Koch H. Metabolism of the central analeptic Endomide in the rat. *Pharmazie*. 1976, 31(11), 804-811.

11. Koch H., Kotlan J. Thalidomid-Analoga. *Monatsh. Chem*. 1966, 97(6), 1648-1659.

12. Koch H., Kotlan J., Braun H. Thalidomid-Analoga. 2 Mitt. *Monatsh. Chem*. 1967, 98(3), 702-712.

13. Koch H., Kotlan J., Farkouh E., Linder M. Thalidomid-Analoga. 3. Mitt. *Monatsh. Chem*. 1971, 102, 609-621.

14. Бюллер К., Персон Д. Органические синтезы. М.: *Мир*, 1987. С. 374-468.

15. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. М.: *Химия*, 1968. С.110-113.

16. Alder K., Stein G. The course of the diene synthesis. *Angew. Chem*. 1937, 50, 510-519.

17. Калинин В.Т., Ракитин Ю.В. Введение в магнетохимию. Метод статической магнитной восприимчивости в химии. М.: *Наука*, 1994. С. 276.

18. Бузаш В.М. Координаційні сполуки 3d-металів з біфункціональними біциклічними лігандами. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія»*. 1999, 4, 57-61.

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

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

21. Пасынский А.А., Идрисов Т.И., Новоторцев В.М., Калинин В.Т. Реакции бис-карбоксилатов марганца и кобальта с замещенными пиридиновыми лигандами. *Коорд. химия*. 1975, 1, 799-803.

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

23. Баличева Т.Г., Лобанева О.А. Электронные и колебательные спектры неорганических и координационных соединений. Л.: *Изд-во Ленингр. ун-та*, 1983. С. 120.

24. Соколов Н.Д.. Водородная связь. *Усп. физич. наук*. 1955, 57(2), 205-224.

25. Соколов Н.Д. Некоторые вопросы теории водородной связи. В кн.: Водородная связь, М., 1964. С. 7-39.

26. Badger R.M., Bauer S.H. The spectrum characteristic of hydrogen bonds. *J. Chem. Phys*. 1937, 5, 369-370.

Стаття надійшла до редакції: 07.12.2015.

COORDINATION OF 3D-METALS WITH DICARBOXYLIC ACIDS SERIES BICYCLO [2.2.1] HEPTENU. SYNTHESIS, STUDY THE COMPOSITION, STRUCTURE AND PROPERTIES

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

Synthesized coordination compounds Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) with a number of bicyclic dicarboxylic acids, such as bicyclo[2.2.1]hept-5-en-endo-2,3-cis-dykarboksylatom potassium composition $K_2[ML_2(H_2O)_2]$. Established the structure of their coordination compounds in aqueous solutions, the study of thermal stability and thermally induced transformation. IR spectroscopic methods of research and magnetochemistry established methods of coordination and ligand water molecules to metal ions, and confirmed the structure of monomeric complexes. The energy of intermolecular hydrogen Relations, studied its dependence on natural ion 3d-transition metal and bicyclic ligand. Considering the data of elemental analysis, the results of measurements of static magnetic susceptibility, IR and UV absorption spectra of synthesized coordination compounds most likely to coordination compounds studied should be considered trans-coordination.