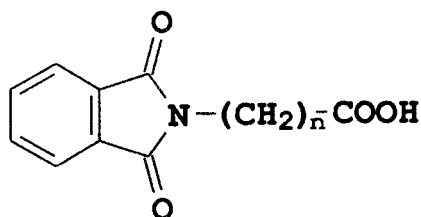


СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОЛЕЙ НЕКОТОРЫХ 3d-МЕТАЛЛОВ С ФТАЛИЛЬНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ АМИНОКИСЛОТ

Аметов И. Э., Певзнер Н. С., кандидат технических наук,
Шульгин В. Ф., доктор химических наук, профессор

Карбоксилаты относятся к одному из наиболее полно изученных типов координационных соединений металлов первого переходного ряда [1]. При их исследовании повышенное внимание обычно уделяют комплексам на основе природных и биологически активных соединений. Особый интерес вызывают разнолигандные комплексы, полученные на основе аминокислот - удобные объекты для изучения межлигандных взаимодействий различного типа [2]. Не менее интересной задачей представляется изучение комплексов N-замещенных аминокислот и их производных, как объектов для изучения влияния внутрелигандных взаимодействий на стереохимию и свойства координационного соединения. Однако до настоящего времени этот круг объектов остается малоизученным; в литературе описаны только комплексы некоторых N-ацилированных аминокислот [3-5]. В настоящей работе приведены результаты исследования солей марганца(II), кобальта(II), никеля(II) и цинка с фталильными производными аминокислоты (глицина) и β-аминопропионовой кислоты (β-аланина):



HL; n = 1, 2

Исследуемые соединения синтезированы реакцией ионного обмена между нитратом соответствующего металла и калиевой солью N-фталимидокарбоновой кислоты, полученной по стандартной методике [6]. Продукты реакции выделены из водного раствора в виде кристаллогидратов $ML_2 \cdot nH_2O$, состав которых подтвержден данными элементного и термического анализа (табл.1).

С целью изучения структурных функций молекул воды, входящей в состав кристаллогидратов, и термической устойчивости безводных солей синтезированные соединения были изучены методами термического анализа (ТГ и ДТА). Полученные данные приведены в табл.2. Термограммы получены на Q-дерииватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей в статической воздушной атмосфере. Навеска вещества - 0,100 г, эталон - прокаленный оксид алюминия, держатель образца - платиновый тигель (без крышки).

Состав и данные элементного анализа исследуемых комплексов

Соединение* (№)	Найдено, %			Формула	Вычислено, %		
	М	N	H ₂ O		М	N	H ₂ O
MnL¹₂·5H₂O (I)	10,09	5,34	16,0	C₂₀H₂₂MnN₂O₁₃	9,93	5,09	16,3
MnL²₂·2H₂O (II)	11,91	5,39	7,0	C₂₂H₂₀MnN₂O₁₀	10,42	5,31	6,8
CoL¹₂·6H₂O (III)	10,27	5,11	18,0	C₂₀H₂₄CoN₂O₁₄	10,30	4,89	18,8
CoL²₂·4H₂O (IV)	10,95	5,18	13,0	C₂₂H₂₄CoN₂O₁₂	10,39	4,94	13,2
NiL¹₂·6H₂O (V)	9,75	5,37	18,0	C₂₀H₂₄N₂NiO₁₄	10,21	4,87	18,8
NiL²₂·6H₂O (VI)	10,21	5,14	18,0	C₂₂H₂₈N₂NiO₁₄	9,73	4,64	18,6
ZnL¹₂·6H₂O (VII)	11,11	4,82	19,0	C₂₀H₂₄N₂O₁₄Zn	11,24	4,81	18,60
ZnL²₂·4H₂O (VIII)	11,39	4,83	12,0	C₂₂H₂₄N₂O₁₂Zn	11,40	4,88	12,5

*) **HL¹** - фталилглицин, **HL²** - фталил-β-аланин.

Установлено, что процесс потери воды, входящей в состав пентагидрата фталимидоацетата марганца(II), четко разделен на два этапа. Первый связан с отщеплением трех внешнесферных молекул воды, второй вызван выходом из координационной сферы и удалением из образца еще двух молекул воды. Высокая температура дегидратации фталимидопропионата марганца свидетельствует о внутрисферном положении двух молекул воды, входящей в его состав. Потеря воды кристаллогидратами солей кобальта и никеля не разделена на этапы, что не позволяет однозначно определить структурную функцию воды.

Разделение процесса дегидратации на этапы наблюдается при нагревании гексагидрата фталимидоацетата цинка. При этом после потери четырех внешнесферных молекул воды происходит ступенчатое удаление двух молекул воды, координированных металлом, причем вторая молекул удерживается в координационной сфере чрезвычайно прочно и удаляется при 200-240 °С. На кривой ДТА при этом наблюдается незначительный экзоэффект с максимумом при 250 °С, что может быть

вызвано перестройкой кристаллической структуры вещества или изменением способа связывания карбоксилатных лигандов.

Таблица 2.

Данные термического анализа (ТГ и ДТА)

Соединение (№)	Дегидратация			Разложение	
	Интервал температур по ТГ, °С	Минимум на кривой ДТА, °С*	Δm, %	Интервал температур по ТГ, °С	Экстремум на кривой ДТА, °С
$MnL_2 \cdot 5H_2O$ (1)	70-100	90(-)	10	190-310	-
	110-170	160(-)	16	310-650	410-650(+)
$MnL_2 \cdot 2H_2O$ (2)	95-140	120(-)	7	260-360	305(+)
				360-600	440(+)
$CoL_2 \cdot 6H_2O$ (3)	80-180	145(-)	18	320-410	330(-) 440,510(+)
				410-620	610(+)
$CoL_2 \cdot 4H_2O$ (4)	50-115	100(-)	12	250-340	290(+)
				340-590	440-590(+)
$NiL_2 \cdot 6H_2O$ (5)	80-220	150(-)	18	300-380	300(+),
				430-580	410,510(+), 550(+)
$NiL_2 \cdot 6H_2O$ (6)	50-160	130(-)	18	260-390	300,460(+)
				390-650	600(+)
$ZnL_2 \cdot 6H_2O$ (7)	50-100	90(-)	12,	350-380	380(-), 500(+)
	110-160	110(-)	16	380-600	
$ZnL_2 \cdot 4H_2O$ (8)	40-90	90(-)	8,5	250-350	295(+)
	95-120	115(-)	12,0	350-560	370(+), 505(+)

*)(-) эндотермический эффект, (+) экзотермический эффект

Разделение процессов удаления трех внешнесферных и одной координированной молекулы воды видно также на термогравиметрической кривой фталимидопропионата цинка.

На кривых ТГ всех комплексов более или менее четко проявляется область стабильности безводного вещества, на которой прослеживается незначительное уменьшение массы (1-2%), вызванное удалением остатков воды, основное количество которой отщепилось на предыдущем этапе. Минимальной термической устойчивостью характеризуется фталимидоацетат марганца (температура начала разложения около 190 °С). Остальные комплексы данной кислоты обладают значительно боль-

шей термической стабильностью и начинают разлагаться при достижении температуры порядка 250 - 320°C. Пониженная термическая устойчивость соли марганца может быть вызвана окислением металла кислородом воздуха с последующим окислением лиганда марганцем в одной из высших его степеней окисления. Удлинение органического радикала препятствует данному процессу, поэтому все фталимидопропионаты, включая соль Mn(II) разлагаются при 250-260°C. Разложение веществ сопровождается быстрым уменьшением массы, которому обычно сопутствует экзотермический эффект с максимумом на кривой ДТА при 230-300°C. В ряде случаев процесс разложения идет с плавлением. В этом случае на кривой ДТА проявляется незначительный эндотермический эффект. Дальнейшее повышение температуры сопровождается выгоранием органического остатка и образованием оксида металла. Заканчивается данный процесс при температурах 600-650 °C.

Для определения способа координации карбоксилатных лигандов синтезированные комплексы были изучены методами инфракрасной спектроскопии. ИК-спектры записаны на приборе "Specord-75IR". Использована методика запрессовывания образца в таблетки с бромидом калия.

В ИК-спектрах свободных фталимидокарбоновых кислот наблюдаются полосы, характерные для колебаний соответствующих связей и функциональных групп [7,8]. Наиболее информативными в ИК-спектрах солей являются полосы валентных колебаний депротонированной карбоксильной группы. По их положению и разности частот $\Delta\nu = \nu_{as} - \nu_s$, обычно делают вывод о степени ковалентности связи металла с карбоксилат-анионом и способе связывания лиганда. Для исследуемых комплексов марганца, кобальта и никеля величина данного параметра (табл.3) лежит в диапазоне 160-180 см^{-1} характерном для бидентатных и бидентатно-мостиковых карбоксилат-анионов. Это позволяет предположить для комплексов марганца (1) и (2) характерные для солей данного типа полимерные структуры, включающие бидентатно-мостиковые асимметрично координированные катионами металлов карбоксилатные группы (**a-2-c** по Порай-Кошицу) и две молекулы воды, доводящие координационное число центрального атома до шести [9-10]. Для карбоксилатов кобальта и никеля (3) - (6) наиболее вероятны две мономерные структуры:

1. структура, включающая бидентатно-координированные (**2₁** по Порай-Кошицу) карбоксилат-анионы и две молекулы воды;
2. структура, содержащая монодентатные карбоксилатные лиганды, координированные по **1-c** типу, четыре молекулы воды, достраивающие координационную сферу металла до октаэдрической. Понижение разности частот валентных колебаний карбоксилат-аниона до величины, характерной для бидентатной координации, в данном случае может быть вызвано выравниванием связей углерод-кислород за счет образования прочных водородных связей [11-12].

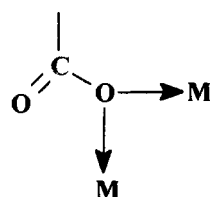
Таблица 3.

Наиболее информативные полосы в ИК-спектрах поглощения (ν_{\max} , см^{-1})

Соединение	$\nu_{\text{ас}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{с}}(\text{COO}^-)$	$\Delta\nu(\text{COO}^-)$
$\text{MnL}^1_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1600	1420	180
$\text{MnL}^2_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1560	1400	160
$\text{CoL}^1_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1600	1410	190
$\text{CoL}^2_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1590	1420	170
$\text{NiL}^1_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1595	1410	185
$\text{NiL}^2_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1590	1410	180
$\text{ZnL}^1_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1690	1410	280
	1590		180
$\text{ZnL}^2_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1700	1400	300

Октаэдрическая, точнее псевдооктаэдрическая, геометрия координационного полиэдра для комплексов кобальта и никеля подтверждается спектрами диффузного отражения поликристаллических образцов, которые были изучены в диапазоне 400 - 700 нм на спектрофотометре СФ-18. В СДО комплексов кобальта обнаружена широкая полоса поглощения с максимумом в области 19600-1900 см^{-1} , отнесенная к переходу $^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ гексакоординированного катиона Co^{2+} . В СДО комплексов никеля наблюдается плечо полосы поглощения с максимумом выше 25000 см^{-1} и дублетная полоса поглощения с максимумами в области 15000 и 14000 см^{-1} . Первая полоса отнесена к электронному переходу $^3\text{A}_{2g} \rightarrow ^3\text{T}_{1g}(\text{P})$ гексакоординированного катиона Ni^{2+} , а вторая полоса принадлежит переходу $^2\text{A}_{2g} \rightarrow ^3\text{T}_{1g}(\text{F})$. Расщепление данной полосы в дублет может быть вызвано спин-орбитальным взаимодействием [13-14].

Величина расщепления полос валентных колебаний $\Delta\nu(\text{COO}^-)$ для фталимидопропионата цинка (300 см^{-1}) указывает на монодентатную функцию органического лиганда, которая не согласуется с гидратным составом вещества (наличие только одной координированной молекулы воды). По-видимому, в данном случае реализуется полимерная структура, содержащая оксомостики, образованные за счет координации по крайней мере части карбоксилат-анионов по 2-са типу [1]:



ИК-спектр фталимидацетата цинка наиболее сложен и содержит полосы как монодентатных ($\Delta\nu = 280 \text{ см}^{-1}$), так и бидентатных или бидентатно-мостиковых ($\Delta\nu = 180 \text{ см}^{-1}$) карбоксилат-анионов. По-видимому, в данном случае реализуется одна из сложных полимерных структур, часто встречающаяся в солях цинка с карбоновыми кислотами [13].

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что блокирование аминогруппы α - и β -аминокислот фталимидной защитой выводит ее из процесса координации за счет стерических факторов и делокализации неподеленной электронной пары азота на бензольное кольцо через разрыхляющие молекулярные орбитали карбонильных групп. При этом удлинение углеводородного радикала способствует вытеснению части воды из внутренней и внешней сферы катиона марганца(II), кобальта(II), меди(II) и цинка за счет увеличения гидрофобности органического лиганда. Для солей марганца данный процесс сопровождается также увеличением термической стабильности за счет защиты металла от окисления молекулярным кислородом.

Литература.

1. М.А.Порай-Кошиц. Ж.структ.химии. 1980, Т.21. №3, С.146.
2. Манорик П.А. Разнолигандные биокоординационные соединения металлов в химии, биологии, медицине. Киев: Наукова думка, 1991. -272 с.
3. Dietze F., Engelmann H., Fisher G., Hoyer E. Z.Chem. 1989. Bd.29. № 9. S.332.
4. Sandhu S.S., Aulakh N.S. Indian J.Chem.A. 1989. V.28. № 6. P.496.
5. Sandhu S.S., Singh A.N. J.Indian Chem.Soc. 1989. V.66. № 11. P.743.
6. Гершкович А.А., Кибирев В.К. Химический синтез пептидов. Киев: Наукова думка. 1992. - 360 с.
7. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. -216 с.
8. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977. - 590 с.
9. Чырагов Ф.М., Мусаев Ф.И., Гамбаров Д.Г. и др. Координац.химия. 1987. Т.13. №10. С.1412.
10. Мусаев Ф.И., Караев З.М., Пашаев С.А. и др. Координац. Химия. 1988. Т.14. №6. С.832.
11. Коломников И.Р., Новоторцев В.М., Лысяк Т.В. и др. Координац.химия. 1979. Т.5. №12. С.1759.
12. Конник О.В., Шульгин В.Ф., Нефедов С.Е. и др. Журн. неорган.химии. 1991. Т.36. №3. С.630.
13. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. 3 часть. М.: Мир, 1969, С.285-300.
14. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. Часть 2. М.: Мир. 1987, С.117-161.
15. Smith G., O'Reilly E.J., Kennard C.H.L. et al. Inorg. Chem. 1985. V.24. P.2321.