

Ge(OMe)Cl₃, але у випадку Ge(OEt)Cl₃ реакція завершується через дві доби, а у випадку Ge(O*i*-Pr)Cl₃ — через три доби з утворенням відповідно сполук 4 і 5. Сполуки 3—5 можуть бути очищені шляхом відгонки розчинника та Me₃SiCl у вакуумі та ідентифіковані згідно із ЯМР-спектрами ³¹P, ¹³C та ¹H і за даними елементного аналізу. Ці сполуки представляють собою в'язкі безбарвні рідини.

Подібним чином також відбуваються реакції Ge(OMe)Cl₃ та Ge(OEt)Cl₃ зі сполукою 2, але у випадку Ge(OMe)Cl₃ реакція протікає настільки швидко, що не вдається зафіксувати проміжну форму. Сполуки 6 та 7 були виділені та ідентифіковані, як описано вище.

Отже, нами було досліджено взаємодію між алкокситрихлоридами германію типу Ge(OR'')Cl₃ (R'' = Me, Et, *i*-Pr) та сполуками двокоординатного тривалентного фосфору, які містять кратні зв'язки фосфор—нітроген. Показано, що в середовищі бензену дана взаємодія приводить до утворення герміленів, які не містять об'ємних замісників при атомі металу.

РЕЗЮМЕ. Показано, що при взаємодії алкокситрихлоридів германію состава Ge(OR'')Cl₃ (R'' = Me, Et, *i*-Pr) с соединениями (Me₃Si)₂NPNSiMe₃ и

(Me₃Si)₂NPNCMe₃ в среде бензена реакции проходят несколько этапов, конечным результатом которых является образование триметилхлорсилана и соединений двухвалентного трикоординированного германия, которые стабилизированы за счет хелатного эффекта. Выводы о прохождении химических реакций и строении полученных соединений сделаны на основе ЯМР-спектров (³¹P, ¹³C, ¹H).

SUMMARY. The interaction of germanium trichloroalkoxides Ge(OR'')Cl₃ (R'' = Me, Et, *i*-Pr) with compounds (Me₃Si)₂NPNSiMe₃ and (Me₃Si)₂NPNCMe₃ in benzene solution lead to formation of three-coordinate germanium (II) compounds and Me₃SiCl. These compounds were stabilized by nitrogen of NR' group. All interactions were investigated by ¹H, ¹³C, ³¹P NMR spectroscopy.

1. Брусиловець О.А., Вініченко О.В., Брусиловець А.І., Лампека Р.Д. // Укр. хим. журн. -2010. -**76**, № 1. -С. 11—15.
2. Neumann W.P. // Chem. Rev. -1991. -**91**. -P. 311—334.
3. Niecke E., Flick W. // Angew. Chem. -1973. -**85**, № 13. -S. 586—587.
4. Scherer O.J., Kuhn N. // J. Organometal. Chem. -1974. -**92**, № 1. -P. C3—C6.
5. Mazerolles M., Gregoire F. // Synth. react. Inorg. met-chem. -1986. -**16**. -P. 905.
6. Aman A., Byrne J. J., Saur I. et al. // J. Organometal. Chem. -2001. -**622**. -P. 190—198.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 11.02.2010

УДК 541.49

І.О. Фрицький, І.О. Голень, О.М. Бойко, М. Хаукка

БУДОВА ТА МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ КООРДИНАЦІЙНОГО ПОЛІМЕРУ МІДІ (II) З 2-ПІКОЛІНОВОЮ КИСЛОТОЮ — ПРОДУКТОМ ГІДРОЛІТИЧНОЇ ДЕСТРУКЦІЇ 2-ПІКОЛІНГІДРОКСАМОВОЇ КИСЛОТИ

Встановлено, що при взаємодії 2-піколінгідроксамової кислоти з солями міді (II) у водному розчині відбувається гідролітичне розщеплення гідроксаматних груп до карбоксилатних з утворенням координованих аніонів піколінової кислоти (*o*-Pica). За даними рентгеноструктурного аналізу та криомагнетохімічного дослідження, продукт гідролізу складу [Cu(*o*-Pica-H)₂]_n·2nH₂O є координаційним полімером, у якому спостерігається слабка антиферомагнітна взаємодія між йонами міді (II), опосередкована через подовжені аксіальні контакти Cu—O (карбоксилат).

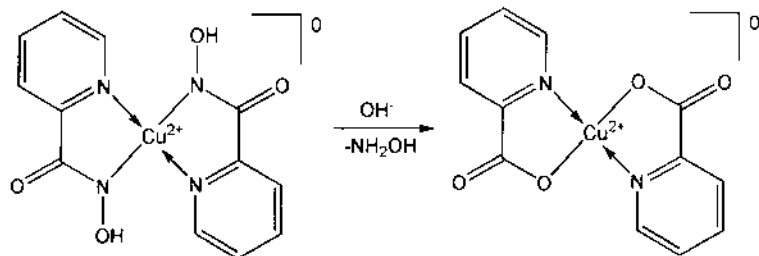
ВСТУП. Гідроксамові кислоти (ГК) є високо-ефективними хелатуючими лігандами по відношенню до багатьох йонів металів, що обумовило їх широке застосування в аналізі, а також як ефе-

ктивних інгібіторів металовмісних ферментів [1, 2]. В останні роки ГК привертають значну увагу також у зв'язку зі своєю здатністю виступати як місткові ліганди та утворювати поліядерні сполу-

© І.О. Фрицький, І.О. Голень, О.М. Бойко, М. Хаукка, 2010

ки із специфічними властивостями, наприклад, мідьвімісні металокрауни [3]. Однак комплексоутворення ГК із солями міді (II) нерідко ускладнюється процесами гідролітичної деструкції гідроксаматних груп у протонодонорних розчинниках. Каталіз йонами міді (II) гідролізу амідів та гідроксаматів неодноразово спостерігався раніше і був предметом наших попередніх досліджень [4].

У ході вивчення реакцій комплексоутворення міді (II) з 2-піколінгідроксамовою кислотою (*o*-РуМНА) нами було відмічено, що у нейтральних і лужних розчинах відбувається поступовий гідроліз гідроксаматного ліганду до відповідної карбонової (*o*-піколінової) кислоти та гідроксиламіну. Про це свідчить поступова зміна кольору розчинів (з темно-зеленого на синій), кристалізація поряд із зеленими синіх кристалів комплексів, а також помітно понижений вміст азоту в останніх. В ІЧ-спектрах зразків синіх кристалів виявляються смуги $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ та $\nu_s(\text{COO}^-)$, характерні для депротонованих карбоксилатів. У водних та водно-метанольних розчинах гідроліз є досить помітним, тому не вдається виділити в індивідуальному стані аніонних комплексів *o*-РуМНА, не забруднених домішками карбоксилатних сполук. Так, при спробі отримати різноманітні внутрішньокмплесні сполуки та аніонні комплекси в результаті опосередкованого йонами міді (II) гідролізу *o*-РуМНА у слабколужному середовищі нами неодноразово були ізольовані кристали, забарвлені в нетиповий для піридилгідроксаматів міді (II) яскраво-синій колір. Кристали складу $[\text{Cu}(\textit{o}\text{-Pica-H})_2]_n \cdot 2_n \text{H}_2\text{O}$ містять продукт гідролізу *o*-РуМНА — 2-піколінову кислоту (*o*-Pica). Реакція, що приводить до утворення зазначеного комплексу, може бути представлена наступною схемою:



Очевидно, підвищення ефективності гідролітичного розщеплення гідроксаматів при їх взаємодії з солями міді (II) може пояснюватися наступними факторами. По-перше, координація гідроксаматної групи приводить до істотної додат-

кової поляризації С=О-групи і, відповідно, зменшення порядку зв'язку. Результатом цього є підвищення ефективного позитивного заряду δ^+ на атомі вуглецю та полегшення нуклеофільної атаки гідроксид-йонів. По-друге, місця в аксіальних позиціях координаційної сфери міді (II) можуть займати молекули води, які при координації виявляють здатність депротонуватися навіть у нейтральних розчинах, тобто фактично гідроксид-йони можуть генеруватися в координаційній сфері і бути просторово наближеними до зв'язку С=О. Тому нуклеофільна атака OH^- на карбонільний атом вуглецю є внутрішньомолекулярною. В результаті швидкість реакції не залежить від концентрації OH^- і тому механізм гідролізу імітує дію металовмісних гідролітичних ферментів (наприклад, аміно- та карбоксипептидаз), а самі комплекси можуть розглядатися як їх функціональні моделі [5].

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА ТА ОБГОВОРЕННЯ. Ліганд 2-піколінгідроксамової кислоти (*o*-РуМНА) було синтезовано згідно з опублікованою методикою [6].

Розраховано: С 52.17; Н 4.38; N 20.28. $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_2$ (138.13). Знайдено: С 52.40; Н 4.33; N 20.09. СІ-MS: 138.1 $[\text{M}^+]$ (100 %). ІЧ (cm^{-1}): 910, 1026 ($\nu_{\text{N-O}}$), 1566 (амід II), 1651 ($\nu_{\text{C=O}}$, амід I), 3341 ($\nu_{\text{O-H}}$).

Сполуку *катена*- $[\text{Cu}(\textit{o}\text{-Pica-H})_2]_n \cdot 2_n \text{H}_2\text{O}$ було одержано при додаванні 0.1 М водного розчину солі $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 мл, 0.1 ммоль) до 0.1 М розчину *o*-РуМНА в метанолі (2 мл, 0.2 ммоль), після чого одержаний прозорий зелений розчин залишали упарюватися на повітрі при кімнатній температурі. По мірі упарювання розчину протягом декількох годин його колір поступово змінювався на блакитний. Через 24—36 год з розчину виділялися яскраво-сині кристали, які відфільтровували, промивали холодною водою та висушували

на повітрі. Придатні для рентгеноструктурного аналізу кристали було отримано шляхом розчинення одержаного продукту в 5 мл ДМСО з наступною кристалізацією методом повільної дифузії пари ізопропанолу у розчин сполуки. Вихід 76 %.

Розраховано: С 41.93; Н 3.52; N 8.15; Cu 18.48. $\text{CuC}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6$ (343.78). Знайдено: С 41.95; Н 3.34; N 8.31; Cu 18.39.

Вміст вуглецю, азоту та водню визначали з допомогою аналізатора МОД-1106 фірми Carlo Erba Strumentazione (Італія). Аналіз на вміст міді проводили методом атомно-абсорбційної спект-

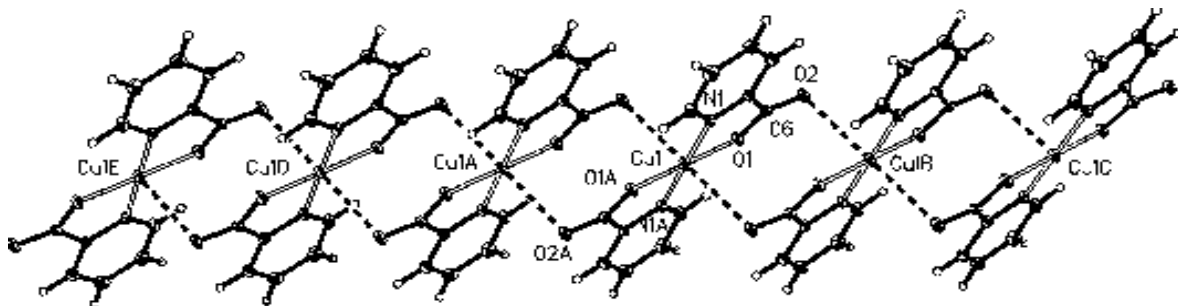


Рис. 1. Будова полімерних ланцюгів у структурі *катена*-[Cu(*o*-Pica-H)₂]_n·2nH₂O.

роскопії. Спектри дифузного відбиття (СДВ) та електронні спектри поглинання (ЕСП) отримували на приладі Specord UV-VIS M-40 (Carl Zeiss Jena) в діапазоні 30000—11000 см⁻¹ при температурі 293 К. ІЧ-спектри записували на приладі UR-10 в області 400—4000 см⁻¹ із використанням таблеток KBr.

Магнітну сприйнятливість вимірювали в інтервалі температур 1.7—300 К на автоматичному магнетометрі Quantum Design MPMS-5 SQUID при напруженості зовнішнього поля 0.2 та 0.5 Тл. Перед вимірюванням зразок ретельно розтирали у порошок, після чого поміщали у пластикову капсулу. При перерахунку масових на молекулярні сприйнятливості враховували поправки на діамагнетизм (константи Паскаля [7]) та температурно-незалежний парамагнетизм іонів 3d-металів [7], а також сприйнятливості капсули та утримувача зразка.

Рентгеноструктурний аналіз проводили на автоматичному дифрактометрі Nonius Карра CCD методом ψ -сканування на MoK α -випромінюванні. Структура була розшифрована прямим методом з використанням програми SHELXS-97 та уточнена в повноматричному варіанті в анізотропному режимі для неводневих атомів за програмою SHELXL-97 [8]. Атоми водню молекул води було локалізовано об'єктивно з диференційних Фурає-синтезів, їх позиційні та ізотропні термальні параметри включали в подальші стадії уточнення. Координати C—H протонів розраховували з ідеалізованої геометрії відповідних груп, до яких входили дані протони.

Будову сполуки *катена*-[Cu(*o*-Pica-H)₂]_n·2nH₂O було встановлено за допомогою РСТА. Слід відмітити, що хоча структура є відомою [9—11], не було проведено її детального магнетохімічного дослідження. Тому ми наводимо стислий опис цієї структури, що є необхідним для подальшого

розгляду її магнітних властивостей. Структура складається з одновимірних полімерних ланцюгів [Cu(*o*-Pica-H)₂]_n та сольватних молекул води, що поєднані між собою водневими зв'язками. У полімерних ланцюгах (рис. 1) мономерні біс(*o*-піколінатні) фрагменти виявляються поєднаними у координаційний полімер за рахунок аксіальних зв'язків Cu(1)—O(2)(x+1, y, z) = 2.697(1) Å, які центральний атом утворює з карбоксилатними атомами кисню сусідніх моноядерних комплексів. Останні утворені йоном міді (II), який знаходиться у центрі інверсії, і двома *транс*-розташованими *o*-піколінат-аніонами, координованими до йона міді (II) хелатним способом через атоми азоту піридинового кільця і карбоксилатного атома кисню. Відстані Cu(1)—O(1) і Cu(1)—N(1) в екваторіальній площині лише незначно відрізняються між собою і дорівнюють 1.944(1) і 1.960(1) Å відповідно. Відстані Cu(1)•••Cu(1)(x+1, y, z) вздовж полімерних ланцюгів дорівнюють 5.0953(2) Å.

Карбоксилатні групи координовані бідентатно-містковим способом з утворенням ортогональних містків Cu(1)—O(1)C(6)O(2)—Cu(1)(x+1, y, z). Кут Cu(1)—O(2)*—C(6)* дорівнює 103.2(1)^o. Таким чином, йони міді виявляються пов'язаними двома триатомними ортогональними містками, які можуть опосередковувати обмінну взаємодію між ними. Довжини зв'язків і значення валентних кутів приведені в таблиці.

Як зазначалося вище, незважаючи на той факт, що структура *катена*-[Cu(*o*-Pica-H)₂]_n·2nH₂O була відома раніше [9—11], криомагнетохімічне дослідження цієї сполуки не проводилося. В роботі [10] повідомлялося лише значення магнітного моменту даної сполуки при кімнатній температурі, яке дорівнює 1.90 М.Б. і практично співпадає із знайденим нами (див. нижче). У зв'язку з тим, що сполука *катена*-[Cu(*o*-Pica-H)₂]_n·2nH₂O за своєю будовою є полімерною, цікаво було дослідити

Довжини зв'язків (Å) та валентні кути (°) у структурі *катена*-[Cu(*o*-Pica-H)₂]_n·2nH₂O

Зв'язок	Кут	Зв'язок	Кут	Зв'язок	Кут
Cu(1)–O(1)	1.944(9)	O(1)*–Cu(1)–O(1)	180.00(6)	C(5)–N(1)–C(1)	119.68(12)
Cu(1)–N(1)	1.960(1)	O(1)–Cu(1)–N(1)	83.81(4)	N(1)–C(1)–C(2)	122.21(13)
O(1)–C(6)	1.280(2)	O(1)–Cu(1)–N(1)*	96.19(4)	N(1)–C(1)–C(6)	113.84(11)
O(2)–C(6)	1.236(2)	N(1)–Cu(1)–N(1)	180.00(1)	C(2)–C(1)–C(6)	123.94(12)
N(1)–C(5)	1.338(2)	O(1)–Cu(1)–O(2)**	94.70(4)	N(1)–C(5)–C(4)	121.13(13)
N(1)–C(1)	1.346(2)	O(1)*–Cu(1)–O(2)**	85.30(4)	O(2)–C(6)–O(1)	125.24(12)
Cu(1)–O(2)**	2.697(1)	N(1)–Cu(1)–O(2)**	90.70(4)	O(2)–C(6)–C(1)	119.68(12)
Cu(1)•••Cu(1)**	5.0953(2)	N(1)*–Cu(1)–O(2)**	89.30(4)	O(1)–C(6)–C(1)	115.07(11)

Операція симетрії для генерування еквівалентних атомів: * $-x+2, -y, -z+2$; ** $x+1, y, z$.

її кріомагнітну поведінку. Зокрема, важливо було з'ясувати, наскільки ефективно можуть опосередковувати обмінну взаємодію триатомні ортогональні карбоксилатні містки, включені до подовжених аксіальних ян-теллерівських контактів мідь—кисень.

Катена-[Cu(*o*-Pica-H)₂]_n·2nH₂O виявляє температурно-незалежний ефективний магнітний момент протягом температурного інтервалу 10–300 К (рис. 2). При 300 К його значення складає 1.914 М.Б., що потрапляє в діапазон нормальних експериментальних значень для йонів міді (II) (1.7–2.2 М.Б.). Збільшення величини знайденого магнітного моменту порівняно з чисто спіновим значенням (1.73 М.Б.) пояснюється помітно більшою, ніж 2, величиною середнього *g*-фактора (див. нижче). При пониженні температури магнітний момент спочатку дуже незначно зростає (до 1.945 М.Б. при 100 К), а потім дещо зменшується (до 1.889 при 10 К). Зазначені ефекти зміни величини магнітного моменту є дуже незначними і можуть пояснюватися ефектами преференційної орієнтації мікрокристалів зразка у магнітному полі.

При зниженні температури нижче 10 К магнітний момент починає різко зменшуватися і при 1.8 К його значення складає 1.629 М.Б. Даний ефект може пояснюватися проявом дуже слабкої антиферромагнітної взаємодії між йонами міді (II) вздовж полімерного ланцюга, опосередкованої ортогональними карбоксилатними містками.

Температурна залежність зворотної магнітної сприйнятливості (рис. 3) підпорядковується закону Кюрі: графік проходить через початок координат з точністю до похибки вимірювань. Розрахована з використанням константи Кюрі (*C*) вели-

чина середнього *g*-фактору складає 2.219, підстановка її у вираз для розрахунку очікуваного магнітного моменту ($\mu = g\sqrt{S(S+1)}$) для $S = 1/2$ дає 1.922 М.Б., що фактично співпадає зі спостереженою при кімнатній температурі величиною ефективного магнітного моменту. Дослідження залежності магнетизації зразка від напруженості зовнішнього поля свідчить про

те, що при 5 Тл приблизно на 95 % досягається очікувана величина магнетизації насичення для йонів міді, що не взаємодіють ($M/N\beta = g \cdot S \approx 1.1$).

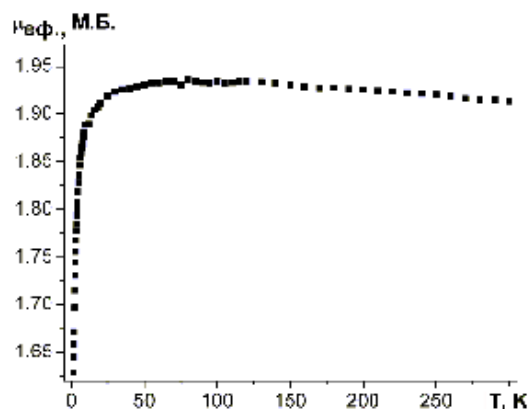


Рис. 2. Температурна залежність магнітного моменту на один йон міді.

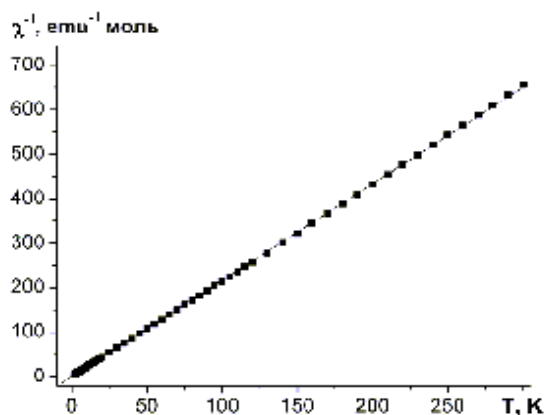


Рис. 3. Температурна залежність оберненої магнітної сприйнятливості для *катена*-[Cu(*o*-Pica-H)₂]_n·2nH₂O. $C=0.4615$, $\theta=0$ К, $g=2.219$.

Це ще раз підтверджує, що обмінна взаємодія між йонами міді (II) вздовж полімерного ланцюга є дуже слабкою.

Спроби описати магнітну поведінку за допомогою моделі Боннера–Фішера [7] для одновимірних полімерів виявилися безуспішними і були відкладені, оскільки кривизна залежностей магнітної сприйнятливості та добутку χT від температури для даної сполуки є відмінними від характерних для систем, що підпорядковуються згаданий моделі.

РЕЗЮМЕ. Установлено, що при взаємодії 2-пиколингідроксамової кислоти з солями міді (II) в водних розчинах відбувається гідролітичне розщеплення гідроксамових груп до карбоксилатних з утворенням координованих аніонів пиколинової кислоти (*o*-Pica). По даним рентгеноструктурного аналізу і криомагнетохімічного дослідження, продукт гідролізу складу $[\text{Cu}(\text{o-Pica-H})_2]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ має будову координаційного полімера, в якому спостерігається слабе антиферромагнітне взаємодія між йонами міді (II), опосередоване через удлинненні аксиальні контакти.

SUMMARY. Reaction of 2-picolinehydroxamic acid with copper (II) salts in aqueous solution was shown to proceed with consequent hydrolytic decomposition of the hydroxamic groups to carboxylic with formation of the

coordinated anions of 2-picolinic acid (*o*-Pica). According to X-ray single crystal analysis and cryomagnetochemical measurements results, the product of hydrolysis of composition $[\text{Cu}(\text{o-Pica-H})_2]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ is the coordination polymer in which a weak antiferromagnetic interaction between the copper (II) ions mediated by the elongated axial contacts Cu–O (carboxylate) is observed.

1. Пилипенко А.Т., Зульфигаров О.С. Гидроксамовые кислоты. -М: Наука, 1989.
2. Chemistry and biology of hydroxamic acids / Ed. H. Kehl H. -New York: Karger, 1982.
3. Gumienna-Kontecka E., Golenya I.A., Dudarenko N.M. et al. // New J. Chem. -2007. -**31**, № 10. -P. 1798—1805.
4. Фрицький І.О., Дударенко М.М., Єфетова О.П. та ін. // Доп. НАН України. -1999. -№ 11. -С. 144—147.
5. Kaim W., Schwederski B. Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life. -Chichester: Wiley, 1994.
6. Hynes J.B. // Med. Chem. -1970. -**13**, № 8. -P. 1235—1237.
7. Kahn O. Molecular Magnetism. -New York: VCH, 1994.
8. Sheldrick G.M. SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement. -University of Gottingen, Germany, 1997.
9. Segla P., Jamnicky M., Koman M. et al. // Polyhedron. -1998. -**17**, № 25–26. -P. 4525—4533.
10. Du M., Bu X.-H., Shionoya M., Shiro M. // J. Mol. Struct. -2002. -**607**, № 2–3. -P 155—161.
11. Faure R., Loiseleur H., Thomas-David G. // Acta Crystallogr., Sect. B. -1973. -**29**, № 9. -P. 1890—1893.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 11.02.2010

УДК 54-386 : 546.711:546.73:546.74:546.56:546.47

Г.В. Шовкова, О.К. Трунова, А.О. Гудима

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ НОВОГО ФОСФОРВМІСНОГО КОМПЛЕКСОНУ З 3d-МЕТАЛАМИ

Вперше синтезовано новий, не описаний у літературі комплексон — фосфометиламіноянтарну кислоту (phmas) з DL-аспарагінової і йодметилфосфонової кислот. Методом рН-потенціометричного титрування досліджено кислотні властивості комплексону та процеси комплексоутворення в еквімолярних системах phmas з 3d-металами (Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}). За одержаними результатами встановлено утворення комплексних форм різного протонного складу, розраховано константи стійкості комплексів та побудовано діаграми розподілу комплексних форм. У комплексах складу ML збільшення констант стійкості порівняно з протонуваними комплексами MH_nL ($n=0-3$) пов'язане з формуванням додаткових хелатних циклів за рахунок нових зв'язків йонів металу з атомом азоту phmas.

ВСТУП. Одним із напрямків сучасної координаційної хімії є створення нових сполук, яким при-

таманна біологічна активність. Представниками таких біологічно-активних сполук є комплексони

© Г.В. Шовкова, О.К. Трунова, А.О. Гудима, 2010