

УДК 541.49:546.733

*I.V. Распертова, О.В. Ващенко, Р.Д. Лампека***БУДОВА ТА ПОВЕДІНКА В РОЗЧИНІ РІЗНОЛІГАНДНОГО КОМПЛЕКСУ КОБАЛЬТУ(III) З ПІРИДИНОМ, 2-ГІДРОКСИІМІНО-3-ФЕНІЛПРОПІОНОВОЮ КИСЛОТОЮ ТА ТІОКАРБАМІДОМ****Київський національний університет імені Тараса Шевченка, м. Київ, Україна**

В даній роботі синтезовано та досліджено у розчинах та твердому стані новий змішано-лігандний комплекс кобальту(III) з 2-гідроксиіміно-3-фенілпропіоною кислотою, піридином та тіокарбамідом, визначено його будову та спектральні характеристики за допомогою ^1H , ^{13}C 2M-COSY ЯМР спектроскопії. За даними рентгено-структурного аналізу координаційний поліедр кобальту охарактеризовано як тетрагональна біпіраміда. Два ліганди займають екваторіальне положення та координовані хелатно через атом кисню карбоксильної та атом нітрогену оксимної груп. Ліганди знаходяться у *цис*-положенні і утворюють між собою короткий водневий зв'язок. Аксиальні позиції займають молекули піридину. Молекула тіокарбаміду некоординована та утворює водневі зв'язки з незв'язаними атомами кисню карбоксильних груп. Присутність одного вузького сигналу при 19,47 м.ч. у ^1H ЯМР спектрі сполуки також свідчить про наявність у даному комплексі внутрішньо-молекулярного $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ зв'язку. Показано, що в діапазоні температур 163–293 К в розчині відбуваються три паралельних динамічних процеси.

Ключові слова: координаційні сполуки, 2-гідроксиімінокарбоксилати, кобальт(III), ЯМР-спектроскопія, рентгеноструктурні дослідження.

DOI: 10.32434/0321-4095-2019-127-6-177-183

Вступ

Хімія комплексів кобальту(III) з лігандами оксимного типу широко вивчається протягом останніх десятиріч, оскільки ці сполуки є модельними в деяких біохімічних процесах [1,2]. Вони знаходять своє застосування в органічному синтезі на «матриці» металу [3,4], як каталізатори [5], а також для захисту при синтезі деяких амінокислот [6]. З нашої точки зору, ці ліганди та комплекси на їх основі є потенційними біологічно-активними сполуками. Більш того, вивчення цих сполук може бути корисним для вирішення деяких теоретичних питань, зокрема тих, що стосуються взаємного впливу донорних груп, зміни комплексоутворюючих властивостей 2-амінокислот, що відбуваються при заміні аміно-групи на оксимну. 2-Гідроксиімінокарбонової кислоти, $\text{RC}(\text{NOH})\text{COOH}$, можна розглядати як двоосновні кислоти. Раніше на прикладі 2-оксимінопропіонової кислоти була продемонстрована принципова можливість утворення сполук з d-металами [7,8]. В продовження вищезгада-

них робіт в даній статті надані результати синтезу та дослідження різнолігандного комплексу Кобальту(III) з піридином, 2-гідроксиіміно-3-фенілпропіоною кислотою та тіокарбамідом.

Експериментальна частина

Під час виконання експериментальних робіт були використані: тіокарбамід (“ч.д.а.”), метанол (“ч.д.а.”). При одержанні координаційної сполуки було використано комплекс $[\text{Co}\{(\text{H}_2\text{L})_2-3\text{H}\}\cdot 2\text{Py}]$ одержаний за раніше описаною методикою [9]. ЯМР-спектри одержаної сполуки були записані на приладі Bruker 400. Як розчинники були використані $\text{DMSO}-d_6$, CDCl_3 , $\text{THF}-d_8$. Елементний аналіз синтезованої сполуки був виконаний на CHN-аналізаторі фірми “CarloErba”. Рентгеноструктурний аналіз виконано за допомогою приладу Enraf-Nonius CAD4.

Для синтезу $[\text{Co}\{(\text{H}_2\text{L})_2-3\text{H}\}\cdot 2\text{Py}]\cdot\text{Thio}$ використовували наступну методику: $[\text{Co}\{(\text{H}_2\text{L})_2-3\text{H}\}\cdot 2\text{Py}]$ (0,5725 г, 1 ммоль) та тіокарбамід (0,7612 г, 10 ммоль) кип'ятили в мета-

нолі (30 мл) зі зворотним холодильником протягом 5 годин. Після охолодження розчину відбувалася кристалізація. Комплекс, що утворився, відфільтровували та промивали охолодженим метанолом. Вихід 0,584 г, 90,12%.

^1H ЯМР (400 МГц, тетрагідрофуран- d_8): $\delta=19,47$ (с, 1H); 8,40 (д, 2H); 8,02 (т, 1H); 7,54 (д, 2H); 7,09–7,03 (м, 3H); 6,84–6,76 (м, 2H); 6,65 (с, 2H); 3,76 (с, 2H). Знайдено, для $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{CoN}_6\text{O}_6\text{S}$ (Mr=648,57), %: С 53,51; Н 4,28; N 13,01. Розраховано, %: С 53,70; Н 4,51; N 12,96.

Результати та їх обговорення

Кип'ятіння піридинвмісного комплексу Co(III) в метанолі у присутності надлишку тіокарбаміду (Thio) привело до виділення комплексу складу $[\text{Co}\{(\text{H}_2\text{L})_2-3\text{H}\}-2\text{Py}]\cdot\text{Thio}$, де H_2L – 2-гідроксиіміно-3-фенілпропіонова кислота, Py – піридин, Thio – тіокарбамід. Елементний аналіз, а також інтегральні інтенсивності сигналів у ПМР-спектрі диметилсульфоксидного розчину даної сполуки свідчать про те, що співвідношення ацидоліганд:піридин:тіокарбамід=2:2:1. Присутність одного вузького сигналу при 19,47 м.ч. у ^1H -ЯМР спектрі сполуки однозначно свідчить про наявність у даному комплексі внутрішньомолекулярного $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ зв'язку, який є характерним для подібних комплексів амінного типу [9,10]. Характер спектру і розташування усіх сигналів практично ідентичні отриманим даним для сполуки $[\text{Co}\{(\text{H}_2\text{L})_2-3\text{H}\}-2\text{Py}]$. Це дозволило припустити некоординований стан тіокарбамід. Такий висновок узгоджується також з положенням сигналу карбону тіокарбаміду у ^{13}C ЯМР спектрі (183,78 м.ч.), який знаходиться у суттєво більш слабкому полі, ніж у випадку комплексів кобальту, де тіокарбамід координований.

З метою з'ясування питання про можливість координації тіосечовини в розчині було здійснено ЯМР-спектральне вивчення комплексу, що

розглядається, при знижених температурах у апротонних розчинниках. Спроби дослідження даної системи у хлороформі не вдалились, оскільки при розчиненні поряд з утворенням оранжевого розчину, випадає білий осад тіокарбаміду. Тому в якості розчинника був обраний тетрагідрофуран- d_8 . На рис. 1 наведено ПМР-спектри сполуки при різних температурах.

Виходячи із характеру зміни положення та вигляду сигналів у спектрах (рис. 1), можна зробити висновок про те, що у системі відбуваються три паралельних і, схоже, незалежних, динамічних процеси. Один з них стосується тіокарбаміду, чий протоні вже при $T=263$ К проявляються у вигляді двох сигналів, а подальше охолодження розчину веде лише до зменшення напівширини відповідних сигналів з одночасним їх зсувом у слабке поле. На наш погляд, такий характер змін може бути обумовлений утворенням довгоживучих (у шкалі часу ЯМР) асоціатів тіокарбаміду з комплексною часткою. Такі асоціати можуть виникати за рахунок утворення водневого зв'язку між однією з NH_2 -груп тіокарбаміду з атомом кисню депротонованої карбоксильної групи ліганду. Такого роду динамічний процес можна, на наш погляд, зобразити наступним чином (схема 1).

Як впливає з величин хімічних зсувів, у розчині відсутні молекули некоординованого гетероциклу, тобто наявний в розчині тіокарбамід, не може конкурувати з піридином за місце у координаційній сфері кобальту.

Другий динамічний процес, який спостерігається у досліджуваній системі, стосується наявних у комплексі піридинових кілець, на що вказують суттєві зміни у числі та положенні сигналів, що відповідають піридиновим протонам. Зниження температури відображається у спектрах в першу чергу для α - і β -протонів піридинових ядер, для яких точка коалесценції спостері-

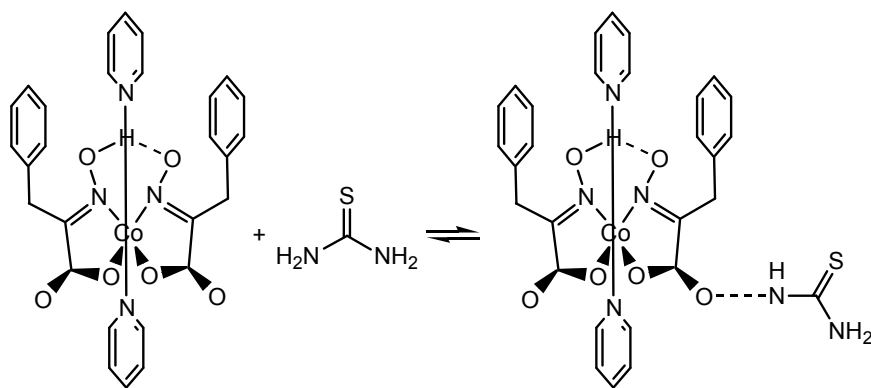


Схема 1. Взаємодія тіокарбаміду з $[\text{Co}\{(\text{H}_2\text{L})_2-3\text{H}\}-2\text{Py}]$

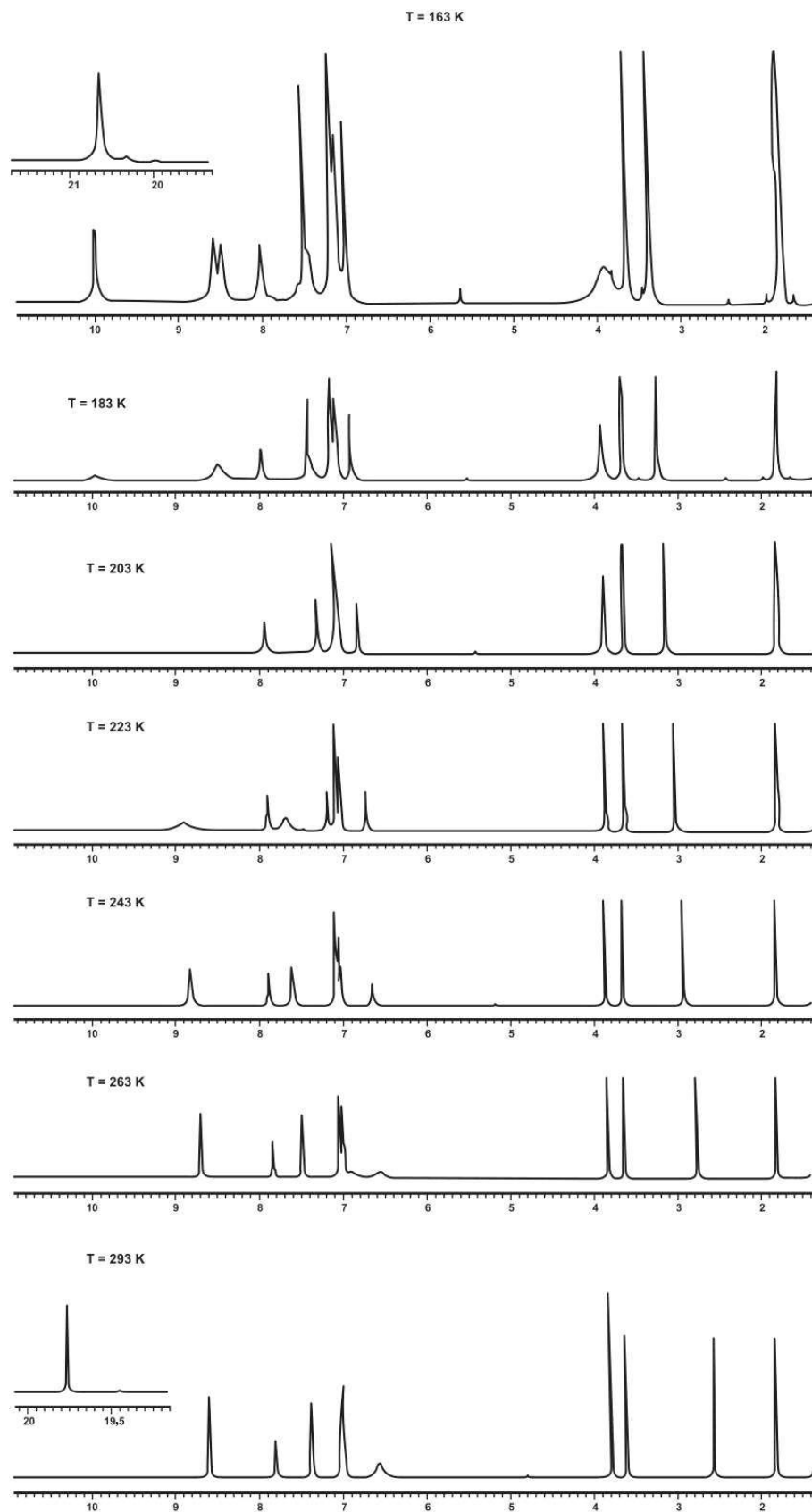


Рис. 1 ¹H-ЯМР спектри сполуки $[\text{Co}\{(\text{H}_2\text{L})_2-3\text{H}\}\cdot 2\text{Py}]\cdot \text{Thio}$ при різних температурах (тетрагідрофуран- d_8 , 400МГц)

гається біля 200 К (рис. 1).

Подальше зниження температури до 163 К веде до появи у спектрі чотирьох сигналів (9,95; 8,58; 8,45; 7,43 м.ч.), які були віднесені на підставі двовимірного ^1H -COSY (рис. 2). Згідно з цим спектром сигнали при 9,95 та 8,58 м.ч. обумовлені α -протонами, а при 8,45 та 7,43 м.ч. – β -протонами піридинових кілець. Сигнали γ -протонів при зниженні температури зазнають лише деякого уширення і слабкопольного зсуву від 7,86 до 8,03 м.ч. Таким чином, найбільш чутливими до того динамічного процесу, який відбувається у розчині, є α - і β -протони піридинових

кілець. Один із α -протонів, судячи з його хімічного зсуву, є досить сильно дезекранованим ($\delta = 9,95$ м.ч.). Суттєво зсунутий у слабке поле також і один з β -протонів. Тут слід також підкреслити, що характер ПМР спектра свідчить про наявність у розчині лише одного типу піридинових ядер, тобто обидва піридинові цикли комплексу є еквівалентними. З цього випливає висновок, що їх оточення у комплексі є однаковим. Така ситуація може реалізовуватися лише при дуже швидкій зміні положення фенільних кілець бензильної групи (схема 2).

Що стосується характеру руху молекул піри-

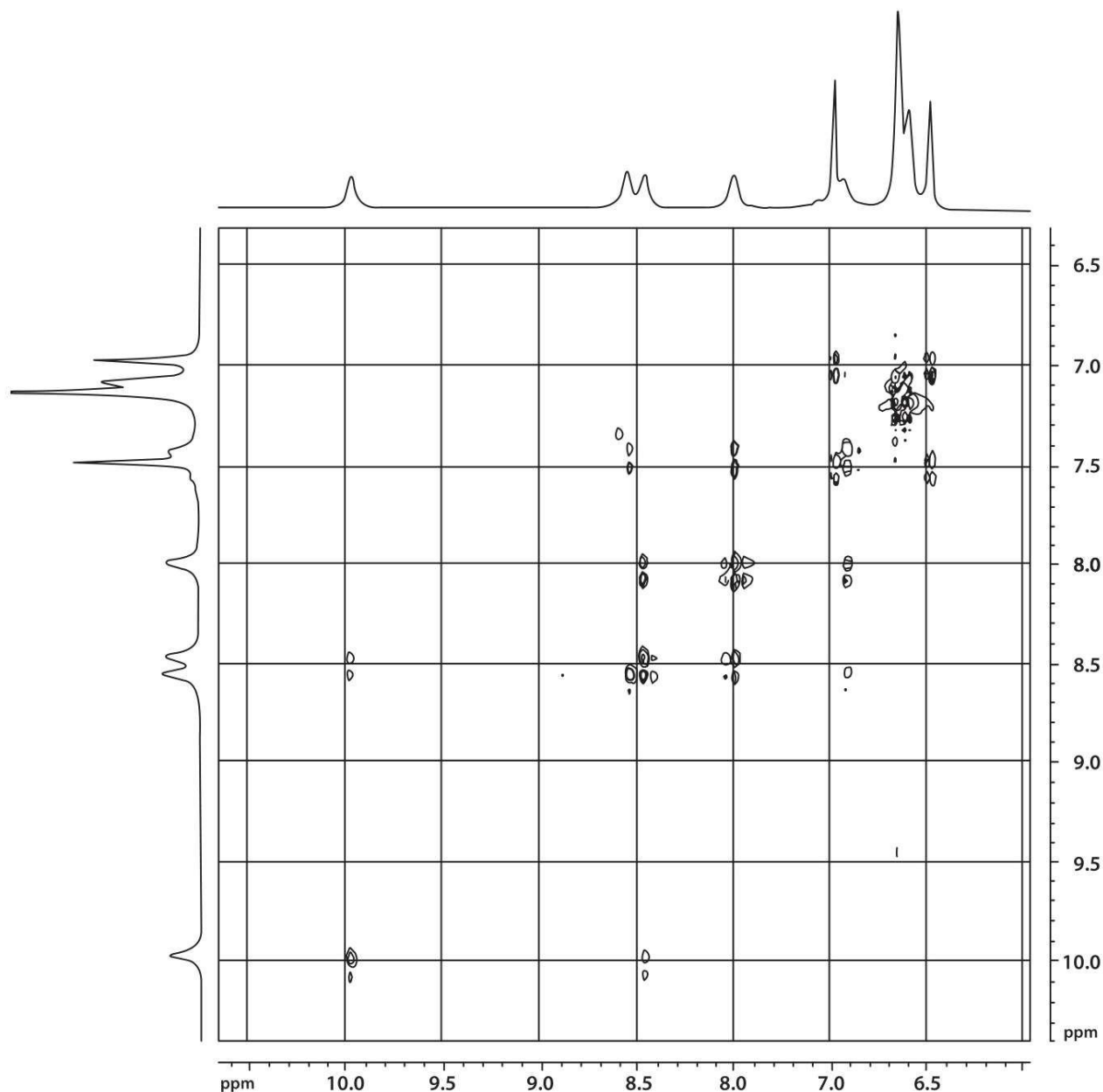


Рис. 2. 2М-COSY ЯМР спектр сполуки $[\text{Co}\{(\text{H}_2\text{L})_2\text{-3H}\}\cdot 2\text{Py}]\cdot\text{Thio}$ при температурі 163 К (тетрагідрофуран- d_8 , 400МГц)

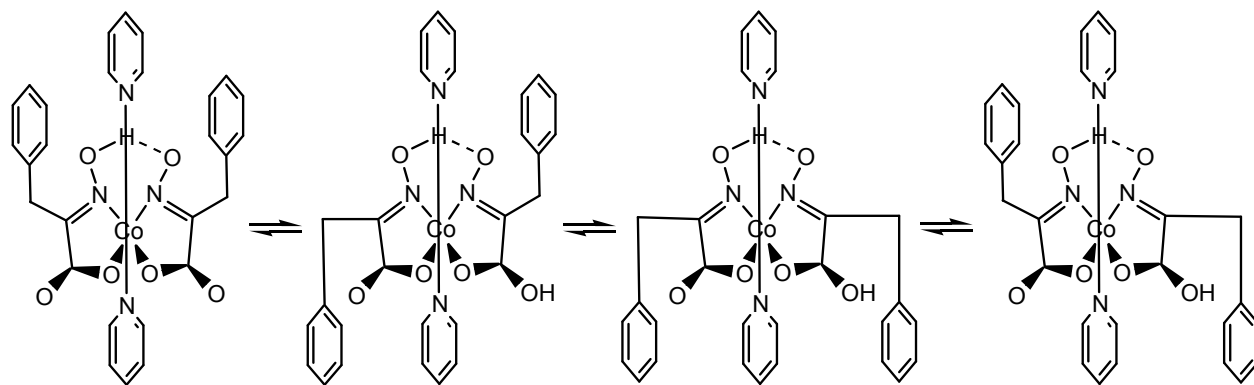
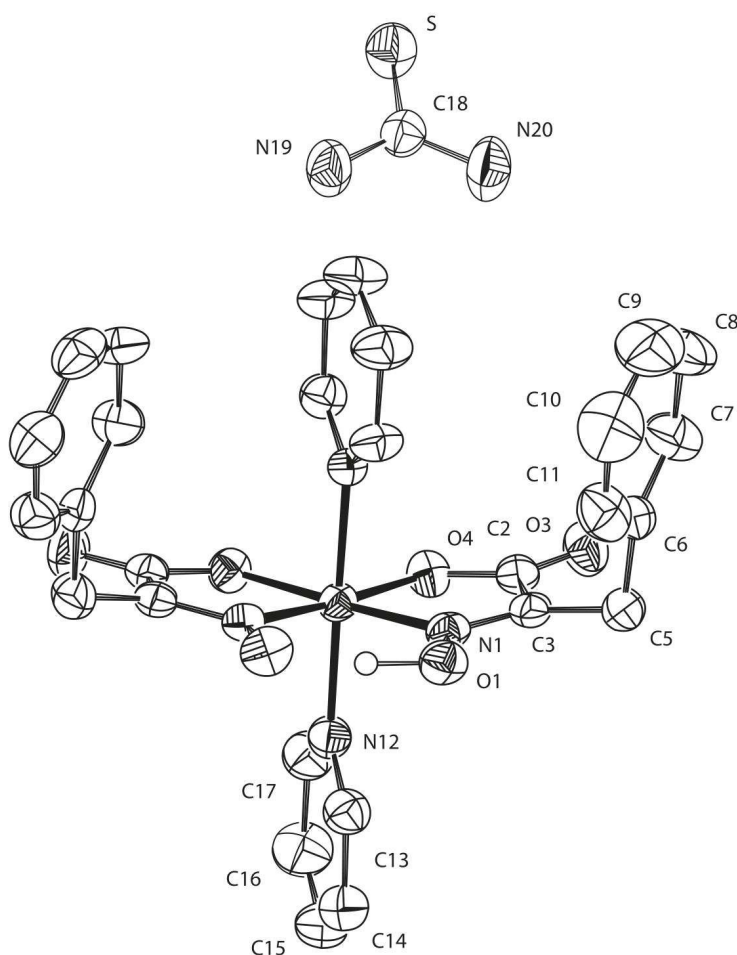


Схема 2. Обертання фенільних кілець бензильної групи в комплексній частинці

дину, то єдино можливим є обертальний рух навколо зв'язку N–Co (якщо не враховувати дисоціативні процеси, які в нашому випадку є маловірогідними). Виходячи із зазначеного, з урахуванням стеричного фактора, можна очікувати, що піридинові кільця будуть мати переважające положення у межах комплексної частин-

ки і розмішуватися, в першу чергу, паралельно до фенільних кілець (схема 2). Таке розміщення молекул піридину веде до того, що його α -протони будуть знаходитись у полі магнітного впливу фрагментів O–Co–O або N–Co–N, що і буде приводити до їх магнітної нееквівалентності.

Третій динамічний процес, який ми спос-

Рис. 3. Молекулярна структура комплексу $[\text{Co}\{(\text{H}_2\text{L})_2-3\text{H}\}\cdot 2\text{Py}]\cdot \text{Thio}$

терігаємо у нашій системі, стосується виключно процесу обертання фенільного кільця навколо зв'язку $C_{\text{феніл}}-C_{\text{CH}_2}$. Швидкість обертання очікувано зменшується зі зниженням температури, що чітко відображається на вигляді сигналу CH_2 групи при температурах нижче 200 К, який суттєво уширюється (рис. 1).

Присутність тіокарбаміду і двох молекул піридину у складі комплексу, а також той факт, що аніоном виступає 2-гідроксиіміно-3-фенілпропіонат-іон, структурні характеристики якого вивчені дуже мало, спонукали нас виконати рентгеноструктурні дослідження сполуки $[\text{Co}\{(\text{H}_2\text{L})_2-3\text{H}\}\cdot 2\text{Py}]\cdot \text{Thio}$. Сполука має молекулярну будову (рис. 3). Координаційний поліедр кобальту являє собою дещо деформовану витягнуту тетрагональну біпіраміду. Як і в раніше описаних структурах, основні геометричні деформації поліедру вносяться за рахунок жорсткого хелатного вузла $\text{N}=\text{C}-\text{C}-\text{O}$. Потрібно відмітити трохи більші ($\approx 0,01 \text{ \AA}$) довжини зв'язків $\text{Co}-\text{аніон}$ у порівнянні з відповідним піридинатним комплексом [9]. Не дивлячись на це, вказані довжини зв'язків $\text{Co}-\text{N}$ і $\text{Co}-\text{O}$ знаходяться у добрій відповідності з такими ж для інших октаедричних комплексів кобальту(III) [9,10]. У координаційному поліедрі одна з вершин витягнута трохи більше. Це викликано специфічним розташуванням бензильних груп лігандів, які знаходяться у безпосередній близькості від молекули піридину. Зв'язки $\text{Co}-\text{N}_{\text{ру}}$ є практично перпендикулярними до екваторіальної площини (кут $\text{N}12-\text{Co}-\text{N}12\text{A}=179,36^\circ$). Координовані атоми кисню і нітрогену аніонів знаходяться практично у одній площині, тоді як для атома кобальту спостерігається незначний вихід із середньоквадратичної площини $\text{O}4\text{A}$, $\text{O}4$, $\text{N}1\text{A}$, $\text{N}1$.

Координація ацидоіонів здійснюється за типом, який описаний для аналогічних комплексів кобальту(III) [10]. Обидва аніони знаходяться у цис-положенні і утворюють між собою короткий водневий зв'язок $\text{O}1\text{A}\cdots\text{H}-\text{O}1$. Відстань між вказаними атомами кисню дорівнює $2,479 \text{ \AA}$. Довжини зв'язків у ароматичних угрупованнях складають у середньому $1,37-1,38 \text{ \AA}$. Трохи неочікуваними є довжини зв'язків $\text{N}-\text{C}$ у молекулах піридину. Ці зв'язки у «екранованій» молекулі практично співпадають, тоді як у другій молекулі їх різниця складає більше $0,03 \text{ \AA}$.

Некоординована молекула тіокарбаміду має стандартні довжини зв'язків та валентні кути. Вона утворює водневі зв'язки з незв'язаними

атомами кисню карбоксильних груп, виконуючи при цьому роль своєрідного місточка між двома сусідніми комплексними частинками.

Висновки

Синтезовано нову сполуку кобальту(III) з оксимвмісним лігандом, а саме 2-гідроксиіміно-3-фенілпропіоновою кислотою. Досліджено будову даної сполуки як в твердому стані, так і в розчині. На підставі даних ЯМР спектроскопії запропоновано три паралельних динамічних процеси, що відбуваються в розчині в діапазоні температур $163-293 \text{ K}$.

Подяка

Автори щиро вдячні професору Фернандо Лопез Ортіз та професору Сантьяго Гарсія-Гранда за допомогу при записі спектрів ЯМР та виконанні рентгеноструктурних досліджень.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Biological inorganic chemistry: structure and reactivity* / I. Bertini, H.V. Gray, E.I. Stiefel, J.S. Valentine. – Sausalito, CA, USA: University Science Books, 2007. – 739 p.
2. *Synthesis of cobalt(III) complexes with new oxime-containing Schiff base ligands and metal-ligand coordination in solution* / Kufelnicki A., Tomy S.V., Moroz Y.S., Haukka M., Jaciubek-Rosinska J., Fritsky I.O. // *Polyhedron*. – 2012. – Vol.33. – P.410-416.
3. *Model complexes of cobalt-substituted matrix metalloproteinases: tools for inhibitor design* / Jacobsen F.E., Breece R.M., Myers W.K., Tierney D.L., Cohen S.M. // *Inorg. Chem.* – 2006. – Vol.45. – P.7306-7315.
4. *Rapport Z., Liebman J.* The chemistry of hydroxylamines, oximes and hydroxamic acids. – England: Wiley, – 2009. – 1040 p.
5. *Ramadan A.E., Shaban S.Y., Ibrahim M.M.* Synthesis, characterization, and ascorbic acid oxidase biomimetic catalytic activity of cobalt(III) oxime complexes // *J. Coord. Chem.* – 2011. – Vol.64. – P.3376-3392.
6. *Design, synthesis, and biological evaluation of substrate-competitive inhibitors of C-terminal binding protein (CtBP)* / Korwar S., Morris B.L., Parikh H.I., Coover R.A., Doughty T.W., Love I.M., Hilbert B.J., Royer W.E., Kellogg G.E., Grossman S.R., Ellis K.C. // *Bioorg. Med. Chem.* – 2016. – Vol.24. – P.2707-2715.
7. *Halbsandwichkomplexe von Cobalt(III), Rhodium(III), Iridium(III) und Ruthenium(II) mit Anionen von α -Hydroxyiminosäuren* / Lampeka R., Bergs R., Kramer R., Polborn K., Beck W. // *Z. Naturforsch. B.* – 1994. – Vol.49. – P.225-232.
8. *Tin(II) ketoacidoximates: synthesis, X-ray structures and processing to tin(II) oxide* / Khanderi J., Davaasuren B., Alshankiti B.A., Rothenberger A. // *Dalton Trans.* – 2015. – Vol.44. – P.19820-19828.

9. Lampeka R.D., Uzakbergenova Z.D., Skopenko V.V. Spectroscopic and X-ray investigation of cobalt(III) complexes with 2-oximinocarboxylic acids // *Z. Naturforsch. B.* – 1993. – Vol.48. – P.409-417.

10. *Dicobaloxime/organodicobaloximes* bridged by different axial groups: synthesis, characterization, spectroscopy, and catalysis / Kilic A., Firat H., Aytar E., Durgun M., Baytak A.K., Aslanoglu M., Ulusoy M. // *Chem. Pap.* –2017. – Vol.71. – P.1705-1720.

Надійшла до редакції 12.06.2019

THE STRUCTURE AND BEHAVIOR IN SOLUTION OF A MIXED-LIGAND COMPLEX OF COBALT(III) WITH PYRIDINE, 2-HYDROXYIMONO-3-PHENYLPROPIONIC ACID AND THIOCARBAMIDE

I.V. Raspertova, O.V. Vashchenko, R.D. Lampeka *

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

* e-mail: rostlamp@gmail.com

In this work, a new mixed-ligand cobalt(III) complex with 2-hydroxyimino-3-phenylpropionic acid, pyridine and thiourea was synthesized and characterized both in solutions and in a solid state. The behavior of this complex in solution was studied by means of ¹H and ¹³C 2D-COZY NMR spectroscopy. According to the results of X-ray diffraction analysis, the cobalt coordination polyhedron is characterized as a tetragonal bipyramid. Two ligands occupy the equatorial position and are coordinated via chelate bonds by the oxygen atom of the carboxyl group and the nitrogen atom of the oxime group. The ligands are in the cis-position and form a short hydrogen bond. The axial positions are occupied by the molecules of pyridine. The molecules of thiourea are uncoordinated and form hydrogen bonds with unbound oxygen atoms of the carboxyl groups. The presence of one narrow signal at 19.47 ppm in the ¹H-NMR spectrum of the compound indicates an intra-molecular O...H-O bond in this complex. It is shown that three parallel dynamic processes are observed in the solution in the temperature range of 163–293 K.

Keywords: coordination compounds; 2-hydroxyimono-carboxylates; cobalt(III); NMR spectroscopy; X-ray diffraction study.

REFERENCES

1. Bertini I., Gray H.B., Stiefel E.I., Valentine J.S., *Biological inorganic chemistry: structure and reactivity*. University Science Books, Sausalito, CA, USA, 2007. 739 p.

2. Kufelnicki A., Tomy S.V., Moroz Y.S., Haukka M., Jaciubek-Rosinska J., Fritsky I.O. Synthesis of cobalt(III) complexes with new oxime-containing Schiff base ligands and metal–ligand coordination in solution. *Polyhedron*, 2012, vol. 33, pp. 410-416.

3. Jacobsen F.E., Breece R.M., Myers W.K., Tierney D.L., Cohen S.M. Model complexes of cobalt-substituted matrix metalloproteinases: tools for inhibitor design. *Inorganic Chemistry*, 2006, vol. 45, pp. 7306-7315.

4. Rappoport Z., Liebman J., *The chemistry of hydroxylamines, oximes and hydroxamic acids*. Wiley, England, 2009. 1040 p.

5. Ramadan A.E., Shaban S.Y., Ibrahim M.M. Synthesis, characterization, and ascorbic acid oxidase biomimetic catalytic activity of cobalt(III) oxime complexes. *Journal of Coordination Chemistry*, 2011, vol. 64, pp. 3376-3392.

6. Korwar S., Morris B.L., Parikh H.I., Coover R.A., Doughty T.W., Love I.M., Hilbert B.J., Royer W.E., Kellogg G.E., Grossman S.R., Ellis K.C. Design, synthesis, and biological evaluation of substrate-competitive inhibitors of C-terminal binding protein (CtBP). *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2016, vol. 24, pp. 2707-2715.

7. Lampeka R., Bergs R., Kramer R., Polborn K., Beck W. Metallkomplexe mit biologisch wichtigen Liganden, LXIX [1]. Halbsandwichkomplexe von Cobalt(III), Rhodium(III), Iridium(III) und Ruthenium(II) mit Anionen von α -Hydroxyiminosäuren [Metal complexes with biological important ligands, LXIX [1]. Half-sandwich complexes of cobalt(III), rhodium (III), iridium(III) and ruthenium(II) with anions of α -hydroxyimino Acids]. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 1994, vol. 49, pp. 225-232. (in German).

8. Khanderi J., Davaasuren B., Alshankiti B.A., Rothenberger A. Tin(II) ketoacidoximates: synthesis, X-ray structures and processing to tin(II) oxide. *Dalton Transactions*, 2015, vol. 44, pp. 19820-19828.

9. Lampeka R.D., Uzakbergenova Z.D., Skopenko V.V. Spectroscopic and X-ray investigation of cobalt(III) complexes with 2-oximinocarboxylic acids. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 1993, vol. 48, pp. 409-417.

10. Kilic A., Firat H., Aytar E., Durgun M., Baytak A.K., Aslanoglu M., Ulusoy M. Dicobaloxime/organodicobaloximes bridged by different axial groups: synthesis, characterization, spectroscopy, and catalysis. *Chemical Papers*, 2017, vol. 71, pp. 1705-1720.