

КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 541.49:667.03

СИНТЕЗ, ХАРАКТЕРИСТИКИ И ЭПР-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАЛЛОХЕЛАТОВ Mn(II), Cu(II) С ПРОДУКТОМ
КОНДЕНСАЦИИ 2-(7-БРОМО-2-ОКСО-5-ФЕНИЛ-3Н-1,4-
БЕНЗДИАЗЕПИН-1-ИЛ)АЦЕТОГИДРАЗИДА И 2,3-ДИОКСОИНДОЛА

© 2019 г. И. И. Сейфуллина¹, Л. С. Скороход¹, *, А. В. Пуля¹, Н. Н. Ефимов²,
Е. А. Уголкова², В. В. Минин²

¹Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082 Украина

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*E-mail: lborn@ukr.net

Поступила в редакцию 10.04.2019 г.

После доработки 26.04.2019 г.

Принята к публикации 13.05.2019 г.

Методом самосборки из систем $M(\text{CH}_3\text{COO})_2$ –2-(7-бromo-2-оксо-5-фенил-3Н-1,4-бенздиазепин-1-ил)ацетогидразид (Hydr)–2,3-диоксоиндол (Hiz)–пропан-2-ол ($M = \text{Mn}, \text{Cu}$) выделены комплексы $[\text{Mn}(\text{HydrHiz})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I) и $[\text{Cu}(\text{HydrHiz})_2]$ (II), где HydrHiz – гидразон – продукт конденсации гидразида и изатина. Комплексы охарактеризованы данными элементного анализа, электропроводности, ИК-спектроскопии. Состав и строение координационных узлов в I, II определены методом магнитной восприимчивости, ЭПР-спектроскопии.

Ключевые слова: координационные соединения, Mn(II), Cu(II), 2-(7-бromo-2-оксо-5-фенил-3Н-1,4-бенздиазепин-1-ил)ацетогидразид, 2,3-диоксоиндол (изатин)

DOI: 10.1134/S0044457X19110163

ВВЕДЕНИЕ

Впервые в результате систематического исследования комплексообразования солей Cu(II), Mn(II) с 2-(7-бromo-2-оксо-5-фенил-3Н-1,4-бенздиазепин-1-ил)ацетогидразидом и продуктами его конденсации с пировиноградной кислотой и салициловым альдегидом синтезированы комплексы различного состава, исследованы их спектральные и магнитные свойства. С помощью рентгеновской спектроскопии поглощения и ЭПР-спектроскопии определен состав координационной сферы и геометрия координационного полиэдра [1–3]. В продолжение этих исследований в качестве карбинолсодержащего соединения для получения лиганда – продукта конденсации – нами выбран 1Н-индол-2,3-дион (изатин). Известно, что 1Н-индол-2,3-дион и его производные применяются в качестве лекарственных средств, красителей, пестицидов, стимуляторов роста растений, аналитических реагентов. Широкий спектр биологической активности и фармакологического действия изатина обусловлен его способностью образовывать изатинсвязывающие белки. Особый интерес вызывают эндогенные регуляторы белок-белковых взаимодействий, которые при комплексообразовании с ионами “металлов жизни” могут рассматриваться как прототипы новых лекарств [4–9].

Получение лиганда – продукта конденсации изатина и 2-(7-бromo-2-оксо-5-фенилн-3Н-1,4-бенздиазепин-1-ил)ацетогидразида (известного транквилизатора дневного типа гизадепама) – открывает перспективы создания нового лекарственного препарата, проявляющего синергизм действия биологически активных составляющих [10–20].

Ранее нами [21] в процессе самосборки из системы $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ –Hydr–изатин (Hiz) был выделен комплекс $[\text{Zn}(\text{HydrHiz})_2]$, где HydrHiz (гидразон) – продукт конденсации Hydr и Hiz. Комплекс охарактеризован методами элементного анализа, термогравиметрии, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии, а также величинами электропроводности. Локальное окружение центрального атома в координационном узле установлено методом рентгеновской спектроскопии поглощения (анализ EXAFS и XANES). К “металлам жизни” наряду с цинком относятся марганец и медь. Поэтому целесообразно было продолжить исследования в данном направлении, выбрав в качестве комплексообразователей указанные ионы металлов, которые в организме присутствуют в виде координационных соединений [22] и могут быть исследованы методом ЭПР.

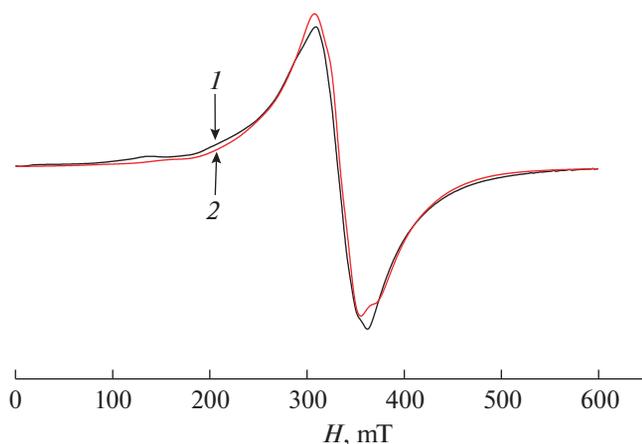


Рис. 1. Спектр ЭПР поликристаллического образца I, $T = 293$ К: 1 – эксперимент, 2 – теория. $g = 2.0$, $D = 0.0281$ см⁻¹, $E = 0.0047$ см⁻¹.

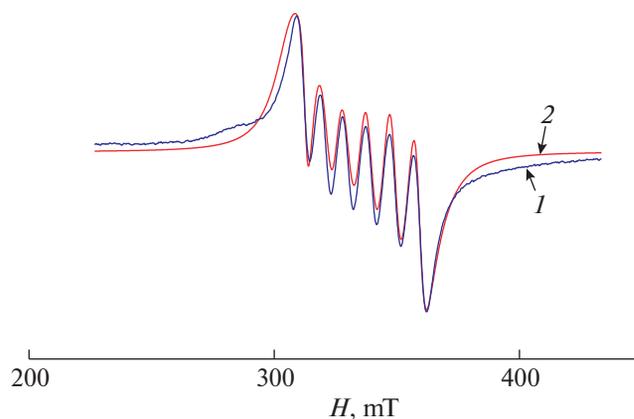


Рис. 2. Спектр ЭПР образца I в этаноле, $T = 293$ К: 1 – эксперимент, 2 – теория. $g = 1.99$, $a = 8.062 \times 10^{-3}$ см⁻¹.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Комплекс $[\text{Mn}(\text{HydrHIZ})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I) синтезировали взаимодействием изопропанольных растворов Hydr (0.002 моль в 20 мл) и HIZ (0.002 моль в 20 мл). Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником на водяной бане в течение 0.5 ч, затем добавляли раствор $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в этаноле (0.001 моль в 10 мл) и дополнительно кипятили еще 0.5 ч. После охлаждения мелкокристаллический осадок комплекса I отделяли на фильтре Шотта, промывали изопропанолом, этанолом и сушили при 85°C до постоянной массы. Выход I составил 27%.

	Mn	C	H	N	Br
Найдено, %:	4.73;	53.28;	3.28;	12.31;	14.03.
Вычислено, %:	4.91;	53.52;	3.39;	12.49;	14.27.

Комплекс $[\text{Cu}(\text{HydrHIZ})_2]$ (II) получали по той же методике, что и I, но на втором этапе синтеза добавляли этанольный раствор $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.001 моль в 10 мл) и дополнительно кипятили 1 ч, охлаждали и отделяли мелкокристаллический осадок комплекса II. Выход II составил 25%.

	Cu	C	H	N	Br
Найдено, %:	5.74;	54.49;	3.06;	12.70;	14.19.
Вычислено, %:	5.81;	54.87;	3.11;	12.80;	14.63.

Элементный анализ. Содержание углерода, водорода и азота определяли на C,H,N-анализаторе, брома – меркурометрически [23], марганца и меди – методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICP) на приборе Optima-2100 DV фирмы Perkin–Elmer.

Молярную электропроводность 1×10^{-3} М растворов I и II в ДМСО измеряли с помощью цифрового измерителя “Экономикс-эксперт”, тип

электролита определяли в соответствии с таблицами, приведенными в работе [24].

ИК-спектры поглощения (400–4000 см⁻¹) образцов I, II, таблетированных с KBr, записывали на спектрофотометре Shimadzu FTIR-84005S.

Магнетохимические измерения I, II проводили на SQUID-магнитометре MPMS XL (Quantum Design) в интервале температур 5–300 К в магнитном поле 5 кЭ. При вычислении молярной магнитной восприимчивости (χ_m) вводили поправку на диамагнетизм атомов по аддитивной схеме Паскаля [25]. Эффективный магнитный момент рассчитывали по формуле: $\mu_{\text{эф}} = \sqrt{(3k/N\mu_B)\chi T} \approx \sqrt{8\chi T}$, где k – постоянная Больцмана, N – число Авогадро, μ_B – магнетон Бора.

Спектры ЭПР комплексов I, II регистрировали на радиоспектрометре E-680 X Elexsys фирмы Bruker в X-диапазоне.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из результатов химического анализа следует, что в условиях самосборки $\text{M}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, Hydr и HIZ в изопропанол-этанольной среде образуются комплексы I ($\text{M} = \text{Mn}$) и II ($\text{M} = \text{Cu}$), в которых лиганд является продуктом конденсации Hydr и HIZ, при этом реализуется соотношение $\text{M} : \text{HydrHIZ} = 1 : 2$. Комплексы I, II представляют собой мелкокристаллические порошки, нерастворимые в изопропанол, ацетонитриле, растворимые в ДМФА, ДМСО, этаноле (при слабом нагревании).

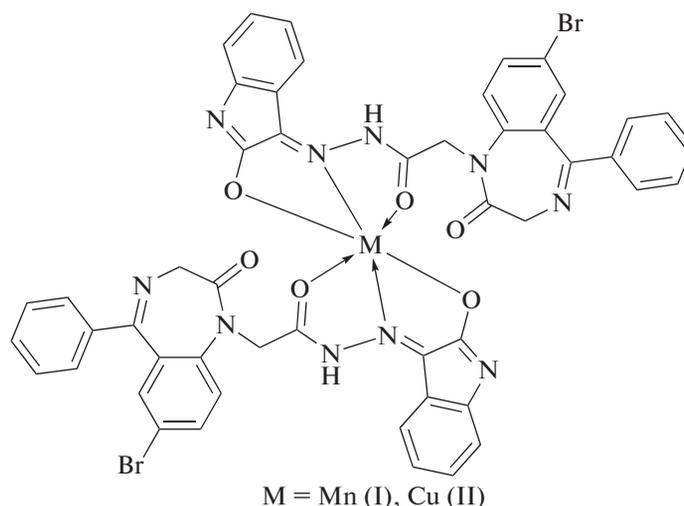
По результатам измерения электропроводности 1×10^{-3} М растворов I, II в ДМСО, они являются неэлектролитами. Молярная электропроводность I составляет $8.4 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ моль}^{-1}$, II – $11.6 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ моль}^{-1}$.

Способ координации лиганда в комплексах I, II определяли методом ИК-спектроскопии, сравнивая характеристические частоты полос поглощения в ИК-спектрах исходных Hydr, HIZ и комплексов.

Так, в ИК-спектре NiZ наблюдается интенсивная полоса $\nu(\text{C}=\text{O})$ при 1728 см^{-1} с плечом 1728 см^{-1} , что указывает на присутствие в молекуле изатина двух карбонильных ($\text{C}=\text{O}$) групп. В сравнении с ним в ИК-спектрах I, II появляется одна интенсивная полоса $\nu(\text{C}=\text{O})$, которая смещается в низкочастотную область: 1682 см^{-1} (I), 1681 см^{-1} (II). Отмеченные изменения в ИК-спектрах I, II в области колебаний $\nu(\text{C}=\text{O})$, а также отсутствие полос поглощения аминогруппы Hydr ($\nu(\text{NH}) = 3337 \text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{NH}_2) = 3429 \text{ см}^{-1}$) и появление новой полосы азометиновой группы $\nu(\text{C}=\text{N})$ при 1612 см^{-1} (I, II) указывают на то, что лиганд в комплексах I, II является продуктом конденсации аминогруппы Hydr и карбонила изатина – гидразо-

ном. Азот азометиновой группы гидразона включается в координацию с ионом металла-комплексообразователя, что подтверждается появлением полосы $\nu(\text{M}-\text{N})$ при 470 см^{-1} (I, II). Также наблюдаются полосы $\nu(\text{C}-\text{O})$ при 1186 (I), 1188 см^{-1} (II) и $\nu(\text{M}-\text{O})$ при 550 (I), 551 см^{-1} (II).

Таким образом, сравнительный анализ ИК-спектров показал, что лиганд в бис-хелатах I, II тридентатно координирован с образованием октаэдрических полиэдров $[\text{MO}_4\text{N}_2]$, что подтверждается данными измерения магнитной восприимчивости ($\mu_{\text{эф}} = 6.00$ (I), 1.92 М.Б. (II) при 293 К). Для них предложены следующие схемы строения:



Их достоверность была подтверждена в ходе ЭПР-спектроскопического исследования.

В результате анализа ЭПР-спектра I (рис. 1, поликристаллы, $T = 293 \text{ К}$) установлено, что он описывается спиновым гамилтонианом (СГ) димерного комплекса:

$$\hat{H} = \beta(g_x S_x H_x + g_y S_y H_y + g_z H_z S_z) + D(S_z^2 - S(S+1)/3) + E(S_x^2 - S_y^2), \quad (1)$$

где S_z, S_x, S_y – проекции оператора спина на оси x, y, z соответственно; D, E – компоненты тензора тонкого взаимодействия; g_z, g_x, g_y – компоненты g -тензора, H – приложенное магнитное поле с полным спином.

Спектр этого комплекса в этаноле при 293 К (рис. 2) описывается изотропным СГ спина $S = 1/2$, включающим в себя зеемановское и сверхтонкое взаимодействие:

$$\hat{H} = g\beta HS + aIS, \quad (2)$$

где g – компонента g -тензора, a – компонента тензора сверхтонкой структуры (СТС), $S = 5/2$, проекция оператора ядерного спина центрального атома марганца $I = 5/2$.

В спектре ЭПР комплекса II в поликристаллическом состоянии при 293 К (рис. 3), $S = 1$, на-

блюдается “запрещенный” переход в половинном магнитном поле, соответствующий $\Delta m_s = \pm 2$. Такие переходы характерны для парамагнитных систем со спином $S \geq 1$ типа обменно-связанного димера.

Спектр комплекса II описывается суммой димерного комплекса с СГ (1) для полного спина $S = 1$ (расчетные параметры: $C_1 = 13\%$, $g_z = 2.24$, $g_x = 2.10$, $g_y = 2.10$, $D = 0.154 \text{ см}^{-1}$, $E = 0.009 \text{ см}^{-1}$) и ромбически искаженным СГ(3) для $S = 1/2$ мономера, включающим в себя зеемановское взаимодействие (расчетные параметры: $C_{1/2} = 87\%$, $g_z = 2.24$, $g_x = 2.06$, $g_y = 2.07$):

$$\Delta \hat{H} = \beta(g_x S_x H_x + g_y S_y H_y + g_z H_z S_z), \quad (3)$$

где g_z, g_x, g_y – z, x, y – компоненты g -тензора, S_z, S_x, S_y – проекция оператора спина на координатные оси, $S = 1/2$.

Параметры спектров ЭПР поликристаллических образцов I, II определяли с использованием метода Белфорда (eigenfield method) [26]. Параметры спектра ЭПР соединения I в этаноле находили методом наилучшего приближения между экспериментальным и теоретическим спектрами путем минимизации функционала ошибки:

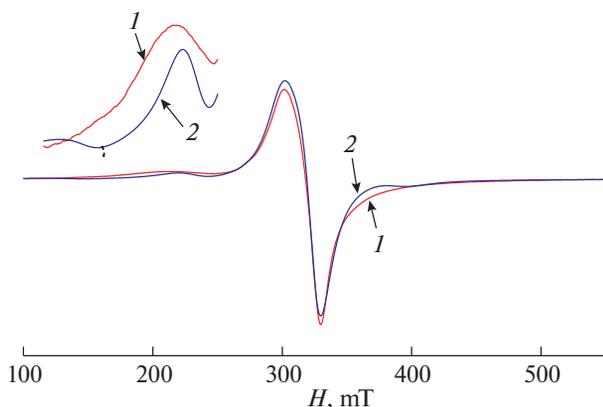


Рис. 3. Спектр ЭПР поликристаллического образца II, $T = 293$ К: 1 – эксперимент, 2 – теория.

$$F = \sum_i (Y_i^T - Y_i^E)^2 / N, \quad (4)$$

где Y_i^E – массив экспериментальных значений интенсивности сигнала ЭПР с постоянным шагом по магнитному полю H , Y_i^T – теоретические значения при тех же значениях поля H , N – число точек. Теоретические спектры строили согласно [27]. В качестве функции формы линии использовали сумму функций Лоренца и Гаусса [28]. В соответствии с теорией релаксации [29], ширину линии задавали выражением:

$$\Delta H = \alpha + \beta m_i + \gamma m_i^2, \quad (5)$$

где m_i – проекция ядерного спина на направление магнитного поля, α , β , γ – параметры. В ходе минимизации варьировали g -факторы, константы СТС, ширину и форму линий комплекса, параметры тонкого взаимодействия и относительной концентрации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данные ЭПР-спектроскопии позволили без привлечения рентгеноструктурного анализа достоверно подтвердить состав и строение комплексов I, II, определенные предварительно различными физико-химическими методами.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Данные ЭПР получены на оборудовании ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пуля А.В., Сейфуллина И.И., Скороход Л.С. и др. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 1. С. 54.
2. Пуля А.В., Сейфуллина И.И., Скороход Л.С. и др. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 1. С. 41.
3. Пуля А.В., Сейфуллина И.И., Скороход Л.С. и др. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 2. С. 197.

4. Бунеева О.А., Гнеденко О.В., Медведева М.В. и др. // Биомедицинская химия. 2016. Т. 62. № 2. С. 160. <https://doi.org/10.18097/PBMC20166202160>
5. Бунеева О.А., Гнеденко О.В., Медведева М.В. и др. // Биомедицинская химия. 2016. Т. 62. № 6. С. 720. <https://doi.org/10.18097/PBMC20166206720>
6. Ершов П.В., Яблоков Е.О., Мезенцев Ю.В. и др. // Биомедицинская химия. 2017. Т. 63. № 2. С. 170. <https://doi.org/10.18097/PBMC20176302170>
7. Ершов П.В., Мезенцев Ю.В., Яблоков Е.О. и др. // Биоорганическая химия. 2018. Т. 44. № 2. С. 176. <https://doi.org/10.18097/PBMC20176302170>
8. Swathy S.S., Joseyphus R.S., Nisha V.P. et al. // Arab. J. Chem. 2016. V. 9. P. S1847. <https://doi.org/10.1016/j.arabj.2012.05.004>
9. Shebl M., El-ghamry M.A., Khalil S.E., Kishk M.A. // Spectrochim. Acta. Part A: Mol. Biomol. Spectrosc. 2014. V. 126. P. 232. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.02.014>
10. Shakir M., Hanif S., Sharwani M.A. et al. // J. Photochem. Photobiol. B: Biol. 2016. V. 157. P. 39. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2016.01.019>
11. Khan A., Jasinski J.P., Smoleaski V.A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2016. V. 449. P. 119. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2016.05.013>
12. Tehrani K.E., Hashemi M., Hassan M. et al. // Chin. Chem. Lett. 2016. V. 27. № 2. P. 221. <https://doi.org/10.1016/j.ccl.2015.10.027>
13. Muralisankar M., Sujith S., Bhuvanesh N.S.P., Sreekanth A. // Polyhedron. 2016. V. 118. P. 103. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.06.017>
14. Lian Z.-M., Sun J., Zhu H.-L. // J. Mol. Struct. 2016. V. 1117. P. 8. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.03.036>
15. Teng Y.-O., Zhao H.-Y., Wang J. et al. // Eur. J. Med. Chem. 2016. V. 112. P. 145. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2015.12.050>
16. Sobhani S., Asadi S., Salimi M., Zarifi F. // J. Organomet. Chem. 2016. V. 822. P. 154. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2016.08.021>
17. El-Sawaf A.K., El-Essawy F., Nassar A.A., El-Samanody El-S.A. // J. Mol. Struct. 2018. V. 1157. P. 381. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.12.075>
18. Brkić D.R., Božić A.R., Marinković A.D. et al. // Spectrochim. Acta. Part A: Mol. Biomol. Spectr. 2018. V. 196. P. 16. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.01.080>
19. Almutairi M.S., Zakaria A.S., Ignasius P.P. et al. // J. Mol. Struct. 2018. V. 1153. P. 333. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.10.025>
20. Xia J.-J. // J. Struct. Chem. 2014. V. 55. № 1. P. 130. <https://doi.org/10.1134/S0022476614010211>
21. Пуля А.В., Сейфуллина И.И., Скороход Л.С. и др. // Журн. общей химии. 2018. Т. 88. № 2. С. 294.
22. Авцын А.П., Жаворонков А.А., Риш М.А., Строчкова Л.С. Микроэлементозы человека: этиология, классификация, органопатология. М.: Медицина, 1991. 461 с.
23. Cheng F.W. // Microchem. J. 1959. V. 24. № 6. P. 989. [https://doi.org/10.1016/0026-265x\(59\)90085-0](https://doi.org/10.1016/0026-265x(59)90085-0)
24. Geary W.J. // Coord. Chem. Rev. 1971. V. 7. P. 81. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)80009-0](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80009-0)
25. Kahn O. Molecular magnetism. New York: VCH Publishers, 1993. 380 p.
26. Belford G.G., Belford R.L., Burkhalter J.F. // J. Magn. Res. 1973. V. 11. P. 251.
27. Ракитин Ю.В., Ларин Г.М., Минин В.В. Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений. М.: Наука, 1993. 399 с.
28. Лебедев Я.С., Муромцев В.И. ЭПР и релаксация стабилизированных радикалов. М.: Химия, 1972. С. 25.
29. Wilson R., Kivelson D. // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. № 1. P. 154.