

УДК 547.42 + 541.632 + 541.49

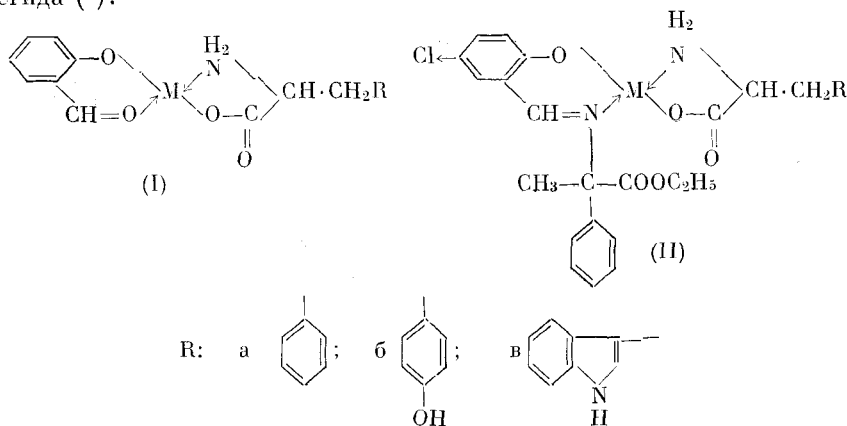
ХИМИЯ

Е. Г. РУХАДЗЕ, Г. П. ТАЛЫЗЕНКОВА, Ю. А. МАЛЕТИН

ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ХЕЛАТНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С НЕРАВНОПАРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 5 VII 1971)

Целью данной работы была разработка метода выделения о.а. хелатов меди, никеля, кобальта с двумя различными бидентатными лигандами. Для хелатов химическая связь металл — лиганд носит в значительной степени ковалентный характер ⁽¹⁾. Очевидно, в хелатах с неравнопарными лигандами ⁽²⁾ направленность связей центрального атома, а также размеры лигандов и направленность их связей будет иметь существенное значение. Пространственная и энергетическая неравноценность координационных мест в комплексе с большой долей ковалентных связей может привести как к облегчению, так и к затруднению при образовании хелатного узла. В последнем случае может оказаться термодинамически выгодным диспропорционирование хелата на два равнопарных хелата. Вероятно, это должно зависеть от природы металла и лиганда. Так, нами ⁽²⁾ было показано, что выделить медный хелат с неравнопарными лигандами, имеющими малые различия в структурно-химическом отношении, не удастся. В настоящей работе мы осуществили синтез хелатов, отличающихся по хелатному узлу и по числу атомов в металлоциклах. Были получены соединения Cu(II), Ni(II), Co(II) двух типов: комплексы со смешанным три-(окса)-аза-хелатным узлом (I) и комплексы с бис-(аза-окса)-хелатным узлом (II). Лиганды L₁, L₂, L₃ в обоих случаях образуют 6- и 5-членные металлоциклы. Оптическая активность (о.а.) комплексов обусловлена ароматическими аминокислотами L- или D- β-фенилаланином, (L Ia и D Ia), D-тирозином (Ib), L-триптофаном (Iв) и основанием Шиффа, полученным из этилового эфира (+)-α-фенил-α-аминопропионовой кислоты и 5-хлорсалицилового альдегида ⁽³⁾.



L1aCu; D1aCu; L1aNi; D1aNi; D1aCo; D1bCu; L1bCu; L1bNi; L1bCo; L1bCo

Синтез хелатов осуществляли нагреванием до 50—60° кислого водно-спиртового раствора, содержащего металл, L₁ и L₂ в соотношениях 1 : 1 : 1, с последующим добавлением раствора едкого натра при энергичном перемешивании током азота до pH выделения соответствующего хелатного соединения. Выделенные в твердом виде хелаты — однородные порошки, цвет которых отличается от соответствующих хелатов с равнопарными лигандами

L_1 — салициловым альдегидом и L_3 — основанием Шиффа. Данные элементного анализа показывают, что комплексы отвечают составу $M[L_1 \cdot L_2]$ и $M[L_2 \cdot L_3]$. Хорошо растворяются в диметилсульфоксиде (ДМСО) и диметилформамиде (ДМФА). В и.-к. спектрах частота валентных колебаний N—H-групп и асимметрических валентных колебаний карбоксильной группы сдвинуты примерно на $10-15 \text{ см}^{-1}$ от их положения по сравнению с и.-к. спектрами соответствующих бис-(аминокислотных)-хелатов меди, что согласуется с данными ⁽⁴⁾. Однако столь незначительное смещение частоты колебаний не может, на наш взгляд, служить убедительным доказательством неравнопарности хелатов. Окончательный вывод об образовании неравнопарных хелатов $M(L_1L_2)$ или молекулярных кристаллов типа $M(L_1L_1) \cdot M(L_2L_2)$ можно сделать лишь после полного рентгеноструктурного анализа. Между тем дифрактометрический метод * показал, что углы отражения, межплоскостные расстояния и наблюдаемые интенсивности дифракционных лучей выделенных хелатов, для которых предполагалась неравнопарность, отличаются от соответствующих равнопарных. Так, например, если бис-(салицилал)-медь и бис-(аминокислотный)-хелат меди показывают достаточно интенсивные дифракционные лучи, у хелатов $\text{Cu}(L_1a)$ и $\text{Cu}(D_1a)$ они не обнаруживаются. Углы отражения и интенсивности дифракционных лучей хелатов, включающих оптические антиподы, совпадают. У соединений никеля неравнопарные хелаты характеризуются большей интенсивностью дифракционных лучей, чем соответствующие равнопарные хелаты никеля. Для доказательства неравнопарности и для исследования свойств выделенных хелатов в растворах был применен метод спектрополяриметрии.

Кривые дисперсии оптического вращения (д.о.в.) сняты на автоматическом спектрополяриметре ORD — CD/uv-5 фирмы «Jasco» в токе сухого азота в термостатированных кюветах и рассчитаны по обычным формулам ⁽⁵⁾. Качественное рассмотрение д.о.в. показывает значительное различие между равнопарными и неравнопарными хелатами. Так, для равнопарных хелатов меди со всеми исследуемыми аминокислотами в растворе ДМСО наблюдается эффект Коттона (Э.К.) при 620 мμ. Отметим, что обычно д.о.в. бис-(аминокислотных)-хелатов меди измеряли в воде или водно-спиртовых растворах ⁽⁶⁾. Влияния ДМСО на $d-d$ -переходы мы не наблюдали (рис. 1). Эффект Коттона переходов с переносом заряда (п.п.з.) типа $L \rightarrow M$, которые для хелатов меди с аминокислотами лежат в области 250—280 мμ мы не смогли наблюдать из-за сильного поглощения растворителя. Однако на возможное присутствие Э.К. в этой области указывает сильное увеличение молекулярного вращения и наличие плеча в электронных спектрах поглощения равнопарных комплексов в области 260 мμ. Следует особо отметить, что Э.К. у бис-(*L*-триптофаната)-меди наблюдается в области 290 мμ и минимум этого Э.К. лежит при $[\Phi]_{325}^{20} = -1720^\circ$. Это различие вызвано, очевидно, введением нового хромофора — индольного кольца.

Для неравнопарных хелатов меди Э.К. $d-d$ -переходов смещается в область 650 мμ и молекулярные амплитуды Э.К. уменьшаются по сравнению

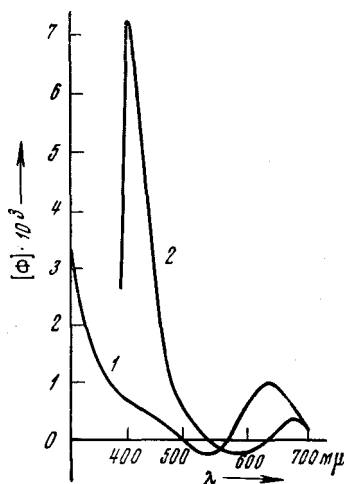


Рис. 1. Кривые д.о.в. хелатов меди в диметилсульфоксиде. 1 — бис-(*D*-β-фенилаланинат)-меди (II), 2 — салицилал-(*D*-β-фенилаланинат)-меди

* Съемку образцов на дифрактометре УРС-50И проводили для медного излучения CuK_α с применением Ni-фильтра. Авторы выражают благодарность В. С. Псалидасу за помощь и советы при выполнении этой работы.

с молекулярными амплитудами соответствующих равнопарных хелатов с аминокислотами от 1300 до 650°, что вполне согласуется с данными Веллмана (7). Молекулярная амплитуда Э.К. $d-d$ -переходов $\text{Cu}(D16)$ имеет

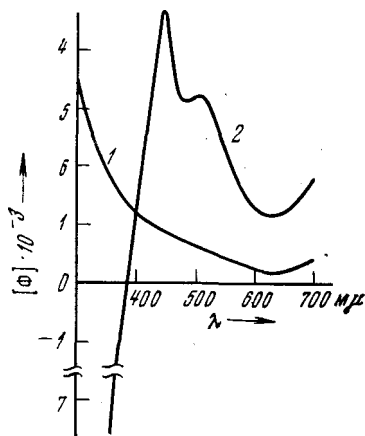


Рис. 2. Кривые д.о.в. хелатов никеля в диметилформамиде. 1 — бис-(D - β -фенилаланинат) - никеля (II), 2 — салицилал-(D - β -фенилаланинат)-никеля

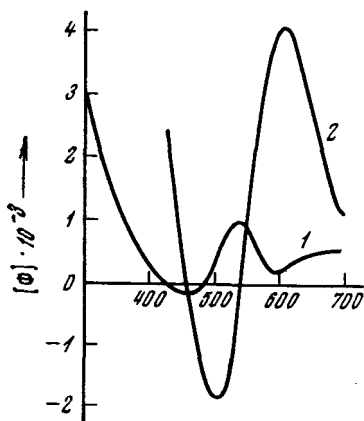
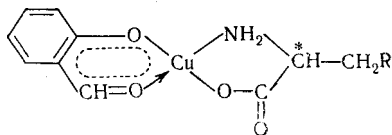


Рис. 3. Кривые д.о.в. хелатов кобальта в диметилформамиде. 1 — бис-(D - β -фенилаланинат) - кобальта (II), 2 — салицилал-(D - β -фенилаланинат)-кобальта (II)

ма: $[\Phi]_{638}^{20} - 600^\circ$, $[\Phi]_{508} - 2800^\circ$, $[\Phi]_{478} - 2500^\circ$ и $[\Phi]_{428} - 4200^\circ$. Величины молекулярного вращения для антипода $D1aNi$ несколько больше по абсолютному значению. Хелат $L1bNi$ имеет аналогичную кривую д.о.в., но углы вращения больше по абсолютной величине: $[\Phi]_{638} - 1160^\circ$, $[\Phi]_{502} - 3700^\circ$, $[\Phi]_{478} - 3600^\circ$ и $[\Phi]_{428} - 5600^\circ$ (рис. 2). У хелатов кобальта мы наблюдаем полное наложение полос различных переходов, однако качественное различие и в этом случае проявляется между хелатами с неравнопарными и равнопарными лигандами (рис. 3). Д.о.в. хелатов кобальта имеют схожий между собой вид. Экстремумы для $L1aCo$ $[\Phi]_{610}^0 + 4100^\circ$ и $[\Phi]_{506}^{20} - 1850^\circ$. Для $L1bCo$ $[\Phi]_{616}^{20} - 3460^\circ$ и $[\Phi]_{510}^{610} + 1200^\circ$. До сих пор рассматривались хелаты, о. а. которых обусловлена вицинальным вкла-

несколько иное значение. К сожалению, точную оценку этой амплитуды мы привести не можем, так как максимум кривой д.о.в. лежит за пределами возможностей прибора, однако из рассмотрения д.о.в. видно, что молекулярная амплитуда Э.К. неравнопарного хелата не меньше амплитуды равнопарного бис-(D -тирозината)-меди. Аномальное увеличение Э.К., вероятно, обусловлено наличием межмолекулярных связей за счет гидроксильной группы D -тирозина. Замечателен факт, что эффект Коттона п.п.з. неравнопарных хелатов смещен в область 370 мμ и первый длинноволновый экстремум этого Э.К. для $1aCu$ и $1a'Cu$ находится при 400 мμ $[\Phi] \sim 7000^\circ$. Для $D16$ также проявляется аномально высокое вращение $[\Phi]_{400}^{20} + 14\,000^\circ$. Таким образом в этих хелатах индуцируются п.п.з., свойственные бис-(салицилал)-хелатам меди. Только в соединениях, имеющих строение



может реализоваться наблюдаемая ситуация, и атом меди является тем «мостиком», который осуществляет перекачку электронов, и поэтому наблюдаем столь большие эффекты Коттона п.п.з. Это служит еще одним убедительным доказательством наличия в растворе молекул с неравнопарными лигандами (8).

Для хелатов никеля также наблюдается различие в кривых д.о.в. между хелатами с равнопарными и неравнопарными лигандами, однако полная интерпретация д.о.в. осложнена в этом случае наложением полос $d-d$ -переходов и п.п.з. Для соединения $L1aNi$ четко проявляется 4 экстремума:

дом асимметрического атома углерода одного лиганда — аминокислоты.

Интересно было сравнить вклад в оптическую активность, вносимый вторым лигандом в неравнопарном хелате. С этой целью нами были получены хелаты типа II с рацемическим и оптически активным L_3 . Кривая д.о.в. бис- (N- α -этоксикарбонил)- α -(фенилэтил)-(-5-хлор-салицилалимин)-кобальта $Co(L_3)_2$ лежит в отрицательной области и имеет два хорошо выраженных экстремума: $[\Phi]_{640} = 1030^\circ$ и $[\Phi]_{427} = 12\,700^\circ$ (рис. 4). Кривая д.о.в. о.а. II в Co отличается от кривых обоих равнопарных хелатов $Co(L_3)_2$ и $Co(L_2)_2$. Полосы поглощения п.п.з. хелатов $Co(L_3)_2$ и о.а. II в Co находятся приблизительно в одной и той же области 400 м μ . Несколько неожиданные результаты были получены при сравнении кривых д.о.в. соединений II в Co , имеющих один и два асимметрических атома углерода. Различий в кривых д.о.в. между ними не обнаруживается (рис. 4). Молекулярные амплитуды эффектов Коттона п.п.з. этих хелатов в области 400 м μ приблизительно равны $[A]_{14\,000}^\circ$. Это, вероятно, связано с тем, что хелатообразование проходит стереонаправленно. Сравнительно невысокий выход ($\sim 40\%$) хелата с неравнопарными лигандами указывает и на то, что мы выделяем комплекс той же конфигурации, что и синтезированное нами основание Шиффа $Co(L_3)_2$.

Была исследована устойчивость во времени растворов полученных хелатов. С этой целью снимали кривые д.о.в. $DI6Cu$ и $LIIbCu$ непосредственно после приготовления их растворов в ДМСО, через час, через сутки и через одну неделю. Опыты показали, что кривые д.о.в. этих соединений не изменялись, т. е. диспропорционирования не наблюдали. Аналогичные данные были получены для хелатов никеля.

Особенно интересные данные получены при исследовании стабильности выделенных хелатов к протону. Для этого к растворенным медным хелатам в ДМСО добавляли по каплям 0,1 N раствор HCl, измеряли на ЛПУ-1 рН раствора и снимали кривые д.о.в. Исследование зависимости величины вращения от рН показало, что область стабильности бис-(D-тирозоната)-меди и бис-(L-триптофаната)-меди лежит выше рН 5, а для хелатов с неравнопарными лигандами простирается до рН 3,2. Такое различие в стабильности к протону хелатов равнопарных и неравнопарных лигандов может служить еще одним доказательством их индивидуальности. Хелаты $L\,IaNi$ и $D\,IaNi$ из водно-спиртовых растворов выделяются при рН 2, тогда как соответствующие бис-(аминокислотные)-хелаты и бис-(салицилал)-хелаты никеля осаждаются при рН 4,5—5,5. Следовательно, образованию хелатов с равнопарными лигандами предшествует промежуточная стадия — хелаты с неравнопарными лигандами.

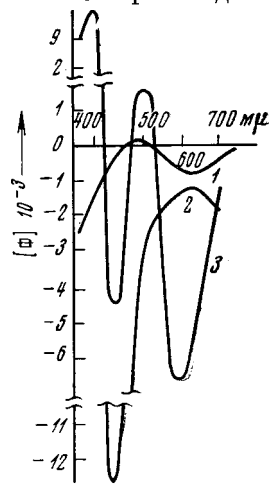


Рис. 4. Кривые д.о.в. хелатов кобальта (II) в диметилформамиде. 1 — бис-(L-триптофанат)-кобальта, 2 — бис-(N-этоксикарбонил)- α -(фенилэтил)-5-хлор-салицилалимин кобальта, 3 — (N-этоксикарбонил)- α -(фенилэтил)-(-5-салицилалимин)-(L-триптофанат)-кобальта

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
29 VI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Ф. Ануфриенко, Е. Г. Рухадзе и др., ДАН, 171, 601 (1966). ² А. П. Терентьев, Е. Г. Рухадзе, Г. В. Панова, ДАН, 155, 872 (1964). ³ Е. Г. Рухадзе, Г. П. Талызенкова и др., ЖОХ, 41, 368 (1971). ⁴ S. H. Laurie, Aust. J. Chem., 20, 2609 (1967). ⁵ Дисперсия оптического вращения и круговой дихроизм в органической химии, под ред. Снатцке, М., 1970, стр. 9. ⁶ P. Pfeiffer, W. Christelleit, J. Physiol. Chem., 245, 197 (1936). ⁷ K. H. Wellman, W. Mungall et al., J. Am. Chem. Soc., 89, 3646 (1967). ⁸ В. Ф. Ануфриенко, Е. Г. Рухадзе, А. П. Терентьев, ДАН, 178, 1073 (1968).