

С.П. НАЗАРБЕКОВА¹, Н.К. САРЫПБЕКОВА¹, Г.М. АДЫРБЕКОВА¹,

А.С. ТУКИБАЕВА¹, У.Б. НАЗАРБЕК¹, Ж.К. ЖУРГЕНБАЕВА²

(Южно-Казахстанский Государственный университет им.М.Ауезова, г.Шымкент)¹,

(Военная школа-интернат им.Б.Момышулы, г.Алматы)²

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТНОГО КОМПЛЕКСА Cu(II) С КОЙЕВОЙ КИСЛОТОЙ

Аннотация

Показано, что в полученном тройном комплексе ацетилацетоната меди (II) с койевой кислотой происходит перераспределение электронной плотности неспаренного электрона Cu(II) и неподеленных пар атома кислорода койевой кислоты во взаимно перпендикулярных направлениях.

Ключевые слова: комплексообразование, ацетилацетоны переходных металлов, койевая кислота.

Тірек сөздер: кешен түзілу, ауыспалы металдардың ацетилацетондары, коя қышқылы.

Key words: complex formation, acetylacetonates of transition metals, kojic acid.

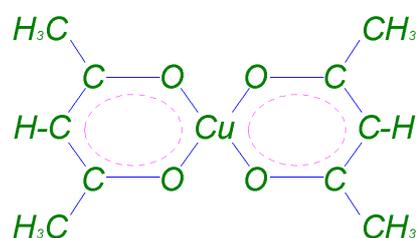
Ацетилацетонаты переходных металлов обладают уникальной анизотропией, тонкой и сверхтонкой структурой спиновых состояний и плоскоквадратным расположением кислородных атомов. Это способствует образованию комплексных соединений с силой поля лигандов, оптимальной для взаимодействия с аксиальными молекулами, находящимися как в триплетном, так и в синглетном состояниях [1]. Кроме того, ацетилацетонаты способны к взаимодействию с дистальными и проксимальными субстратами по σ - и π - механизмам [2, 3].

Легко растворяясь в липофильных средах, они могут катализировать внутриклеточные биохимические реакции [4]. Эти особенности, а также возможность связывания ацетилацетонатов переходных металлов с азот и кислородсодержащими центрами явились обоснованием объектов исследования.

Термодинамически живая материя весьма неустойчива к возможности сгорания в кислороде. Однако кинетическая устойчивость и инертность кислорода обусловлены тем, что, имея два неспаренных электрона на π^* -разрыхляющих молекулярных орбиталях, кислород с большим трудом присоединяет один электрон.

Плоские системы с ионами переходных металлов способны осуществлять быстрые процессы с участием кислорода и других молекул, в то время как, неплоские формы биологически важных молекул с ионами металла выступают в качестве катализаторов или субстратов.

Ацетилацетонат меди (II) представляет собой прочное нерастворимое в воде кристаллическое вещество с плоскоквадратным расположением атомов кислорода. Кристаллическая структура $\text{Cu}(\text{AcAc})_2$ состоит из тетрамерных молекул, однако, в донорных растворителях ацетилацетонат меди (II) является мономерным соединением. В хелатных циклах ацетилацетоната меди (II) наблюдается делокализация π -электронов, что позволяет отнести комплекс к квазиароматическим соединениям с соответствующими свойствами.



Взаимодействие ацетилацетонатов по аксиальному направлению с азот- и кислородсодержащими молекулами приводит к изменению симметрии комплексов и их физико-химических свойств. Одним из наиболее доступных соединений, находящихся в моноформе является койевая кислота, в молекуле которой содержатся три кислородных атома, из которых два могут переходить в активные супероксидные формы.

Синтез ацетилацетоната меди $\text{Cu}(\text{AcAc})_2$ с койевой кислотой (КК) проводили в несколько стадий. Сначала был получен ацетилацетонат меди (II), который растворили в 40 мл хлороформа, исходя из соотношения 1:1 добавили водно-спиртовый раствор койевой кислоты. Образовался осадок светло-зеленого цвета, его высушили, а затем промыли дистиллированной водой и снова высушили. Комплекс растворим в диметилсульфоксиде подкисленном до $\text{pH}=3,5-4,0$ и хлороформно-метанолевой смеси с $\text{pH}=4,0$.

Регистрацию спектров ЭПР исходных компонентов и комплекса проводили в поликристаллическом и жидком состояниях. Спектры ЭПР комплекса в поликристаллическом состоянии регистрировали при комнатной температуре, а растворы снимали при комнатной температуре и температуре жидкого азота (-196°C) в специальной кварцевой кювете по отношению к стандартному образцу $\text{Mn}(\text{II})$ в кристаллической структуре MgO .

Спектры ЭПР твердых образцов $\text{Cu}(\text{AcAc})_2$ и $\text{Cu}(\text{AcAc})_2 \cdot \text{КК}$ представляют собой широкие синглетные линии, обусловленные диполь-дипольным взаимодействием между парамагнитными центрами. Изменение их магнитных параметров (таблица 1) ΔH и g_0 .

указывает на изменение электронной структуры ближайшего окружения атома меди (II) при комплексообразовании.

Таблица 1 – Анализ параметров спектров ЭПР

Соединение	Поликристалл. состояние		Раствор ДМСО T=20°C		Раствор ДМСО T=-196°C			
	ΔH	g_0	A_0	g_0	A_{\perp}	g_{\perp}	A_{\parallel}	g_{\parallel}
$Cu (AcAc)_2$	68	2,053	65	2,140	12,6	2,049	178	2,276
$Cu (AcAc)_2 \cdot$ КК	71	2,055	57	2,153	14,6	2,058	169	2,287

Несмотря на то, что диметилсульфоксид (ДМСО) не является «хорошим» растворителем в ЭПР –спектроскопии (большая вязкость раствора и его полярность), тем не менее именно в ДМСО удалось обнаружить четырехкомпонентный сигнал $Cu (II)$ (d^9 - электронов), характеризующий неодинаковое взаимодействие плотности неспаренного электрона с проекциями спина ядра меди, равного $3/2$. для этих спектров изменение магнитных параметров «A» и «g» еще более существенно, чем в поликристаллических системах.

Более качественную информацию получили при снятии спектров ЭПР $Cu (AcAc)_2$ и его комплекса с койевой кислотой в ДМСО при температуре жидкого азота (рис.1, 2). Спектры представлены двумя наборами четырехкомпонентных сигналов меди (II) в области g_{\perp} и g_{\parallel} от молекул расположенных параллельно магнитному полю и перпендикулярно ему. Различие магнитных параметров, а именно уменьшение A_{\perp} и увеличение g_{\parallel} и увеличение A_{\parallel} в комплексе $Cu (AcAc)_2 \cdot$ КК по сравнению с $Cu (AcAc)_2$ свидетельствуют об изменении степени ковалентности как σ -, так и π -связей медь-кислород в плоскости молекулы ацетилацетоната $Cu (II)$.

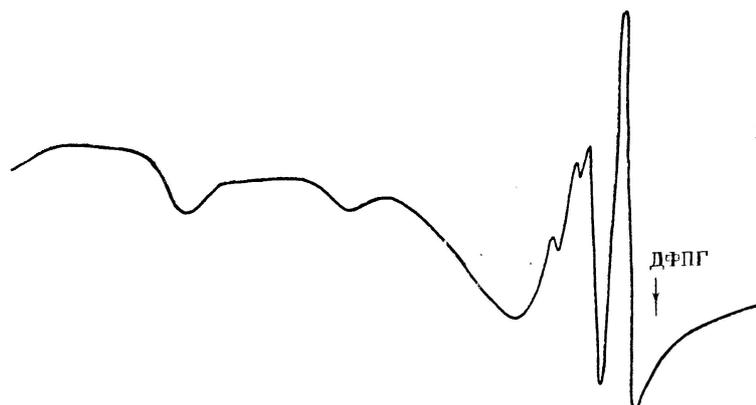


Рисунок 1 – Спектр ЭПР Cu (AcAc)₂ в DMSO при T=-196°C

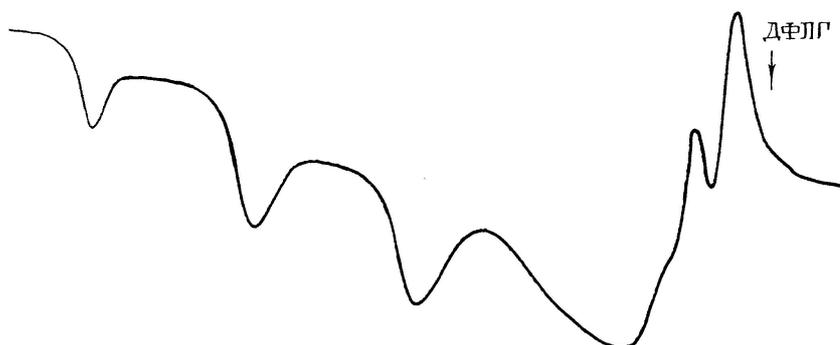


Рисунок 2 – Спектр ЭПР Cu (AcAc)₂ · КК в DMSO при T=-196°C

Анализ параметров спектров ЭПР (таблица 1), включая и изменение вида спектров, позволил заключить, что комплексообразование ацетилацетоната Cu (II) с койевой кислотой идет в аксиальном направлении. Причем молекулярные орбитали Cu (II) могут осуществлять взаимодействие только с таким кислородным атомом койевой кислоты, молекулярные орбитали которого способны связываться по σ - и π -механизмам одновременно. Отсюда следует, что этими атомами в койевой кислоте могут быть либо лактонный, либо хиноидный кислород.

Используя метод ИК-спектроскопии, мы изучили электронно-конформационные изменения, происходящие при комплексообразовании и найти факторы, подтверждающие наше предположение. При сравнительном анализе ИК-спектров Cu (AcAc)₂, койевой кислоты и их комплекса Cu (AcAc)₂ · КК можно сделать следующие выводы: существенное отличие полос поглощения в области отпечатков пальцев (900-1300 см⁻¹) в исходных компонентах и комплексе подтверждают факт образования последнего. Далее происходит смещение полосы поглощения с 1659 см⁻¹, относящееся к валентному колебанию хиноидного карбонила койевой кислоты до ν 1626 см⁻¹ в комплексе, обусловленном делокализацией электронов C=O в общую π -систему, где происходит стабилизированное образование квазиароматического цикла, при этом полосы поглощения C=C π -ароматической системы, в ацетилацетонате меди (II) с частоты 1533 см⁻¹ смещаются в комплексе до 1569 см⁻¹, что подтверждает смещение электронов по π -механизму. Уменьшение частоты валентных колебаний. OH- групп с 3348 см⁻¹ метилена и 3213 см⁻¹ OH- групп фенола в койевой кислоте до 3143 см⁻¹ в комплексе соответствует возрастанию кислотности этих групп [5].

Таким образом в полученном тройном комплексе ацетилацетоната меди (II) с койевой кислотой происходит перераспределение электронной плотности неспаренного электрона Cu(II) и неподеленных пар атома кислорода койевой кислоты во взаимно перпендикулярных направлениях, что позволило установить строение исследуемого комплекса (рис.3).

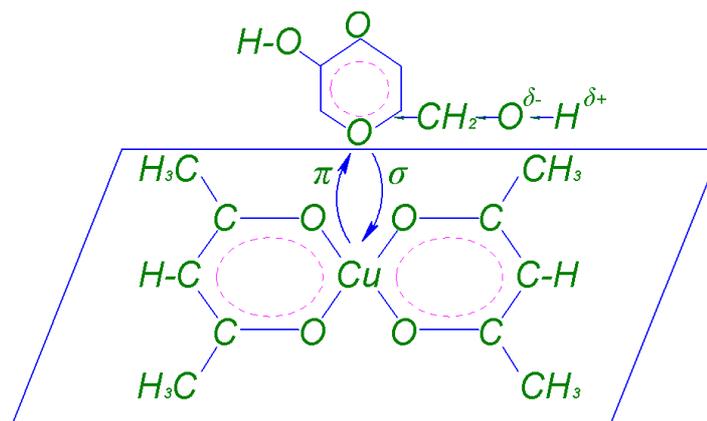


Рисунок 3 – Тройной комплекс ацетилацетоната меди (II) с койевой кислотой

ЛИТЕРАТУРА

1 Gersmann H.R., Suralen I.D. EPR Spectrs of Coppen Complexes // J. Chem. Phys. -1962. -V. 36, № 12, -P. 3221-3229.

2 Татарский В.П., Леонтьев В.Б., Талипов Г.Ш. Изучение π - π взаимодействия в комплексах ацетилацетоната меди с аминами методами ЭПР и ЯМР // ТЭХ, 1973, №9, с. 324-325.

3 Татарский В.П., Леонтьев В.Б., Талипов Г.Ш. Изучение взаимодействия ацетилацетоната марганца с аминами методом ЭПР // ТЭХ. -1974. -№10, -С. 135-141.

4 Татарский В.П. Биологическая активность противоопухолевых свойств комплексов ацетилацетонатов металлов с аминами. Диссертация. Ташкент, 1994.

5 Бранд Дж., Элингтон Г. Применение спектроскопии в органической химии. -М.: Химия, 1967, 280 с.

REFERENCES

1 Gersmann H.R., Suralen I.D. *J. Chem. Phys.* **1962**, 36, 12, 3221-3229 (in Engl.).

2 Tatarsky V.P., Leont'ev V.B., Talipov G.Sh. *Teoreticheskaya i eksperimentalnaya himia*, **1973**, 9, 324-325 (in Rus).

3 Tatarsky V.P., Leont'ev V.B., Talipov G.Sh. *Teoreticheskaya i eksperimentalnaya himia*. **1974**. 10, 135-141 (in Rus).

4 Tatarsky V.P. Dissertacia na soiskanie uchenoi stepeni doktora biologicheskikh nauk - Tashkent, **1994** (in Rus).

5 Brande J., Elyngton G. Primenenie spektroskopii v organicheskoi himii. Moscow, Himia, **1967**, 280 (in Rus).

Назарбекова С.П.¹, Сарыпбекова Н.К.¹, Адырбекова Г.М.¹,

Түкібаева А.С.¹, Назарбек У.Б.¹, Жүргенбаева Ж.К.²

(М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті, Шымкент қ.)¹,

(Б.Момышұлы атындағы Әскери мектеп-интернаты, Алматы қ.)²

Cu (II) КОЯ ҚЫШҚЫЛЫМЕН АЦЕТИЛАЦЕТОНАТТЫ КЕШЕНІН АЛУ ЖӘНЕ ЗЕРТТЕУ

Резюме

Алынған коя қышқылымен мыстың (II) ацетилацетонаты үштік кешенінде Cu(II) жұптаспаған электронында электрон тығыздығының және коя қышқылының оттегі атомының жұптаспаған жұптарының ішінара перпендикулярлы бағыттарда қайта таралуы жүретіндігі көрсетілді.

Тірек сөздер: кешен түзілу, ауыспалы металдардың ацетилацетондары, коя қышқылы.

Nazarbekova S.P.¹, Sarypbekova N.K.¹, Adyrbekova G.M.¹,

Tukibayeva A.S.¹, Nazarbek U.B.¹, Zhurgenbayeva Zh.K.²

(M.Auezov South-Kazakhstan State University, Shymkent)¹,

(B.Momyshuly Military boarding school, Almaty)²

OBTAINING AND STUDY OF ACETYLACETONATE COMPLEX OF Cu (II) WITH KOJIC
ACID

Summary

It was shown that the obtaining triple complex of copper (II) acetylacetonate with kojic acid takes place a redistribution of electronic density of unpaired electron Cu(II) and unshared pairs of oxygen atom of kojic acid in mutually perpendicular directions.

Key words: complex formation, acetylacetonates of transition metals, kojic acid.

Поступила 16.09.2013 г.