

ОБРАЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ НОВОГО ОКСИМА ФУЛЛЕРЕНА БИС(9-[ГИДРОКСО]-1-[1'-ГИДРОКСИМИНО-2'-ОКСО-2'-АЛКИЛ-ЭТИЛ])-1,9-ДИГИДРО-[C₆₀-I_h][5,6]ФУЛЛЕРЕНА С ИОНАМИ Ni(II) И Cu(II): СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

© Р. Г. Булгаков*, З. С. Кинзябаева

Институт нефтехимии и катализа РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, пр. Октября, 141.

*Email: profbulgakov@yandex.ru

Впервые методами ЯМР ¹H и УФ-ИК спектроскопии изучено образование комплексов нового оксима фуллерена бис(9-[гидроксо]-1-[1'-гидроксимино-2'-оксо-2'-алкил-этил])-1,9-дигидро-[C₆₀-I_h][5,6]фуллерена с ионами Ni(II) и Cu(II) в этаноле. Производное фуллерена синтезировано по реакции нитрозирования ацетона под действием азотистой кислоты в присутствии C₆₀.

Ключевые слова: оксим фуллерена C₆₀, комплексы металлов, лиганды.

Введение

Соединения фуллерена C₆₀, содержащие оксимную группу, перспективны в качестве комплексообразователей, биологически активных соединений, а также прекурсоров для синтеза новых соединений фуллерена C₆₀ с заданными свойствами [1–4]. Известно, что органические (не фуллереновые) монооксимы и диоксимы являются хорошими лигандами для образования комплексов с ионами переходных металлов. Ряд металлов, образующих комплексные соединения с такими диоксимами достаточно широк: Fe(II), Co(III), Mo(VI), Ni(II), Cu(II), Mn(II), Pt(II), Pd(II), Bi(III), Rh(III), Os(III), Re(IV) – и соответствующие комплексы наиболее подробно изучены в литературе [5]. Менее изучены подобные комплексы с монооксимами (карбонил-оксимами), хотя в этом случае ряд исследуемых металлов значительно шире: Fe (II), Co(II), Co(III), Cd(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Zr, (IV) Mn(II), Y(III), Pt(II), Pd(II), Ir(III), Rh(III), Os(III), Ru(III), La(III). Это связано с тем, что в молекулах карбонил-оксимов имеются 2 группы, способные к образованию связей металл–лиганд – оксимная и карбонильная. Комплексные соединения оксимов фуллерена C₆₀ с ионами металлов в литературе не описаны. В тоже время, часто соединения фуллеренов с металлами обладают уникальными свойствами, которые не характерны для аналогичных соединений, включающих органический фрагмент [1–4]. В связи с изложенным выше изучение процессов взаимодействия ионов металлов с оксимами фуллерена C₆₀ является актуальной задачей. Было также интересно исследовать влияние сложного фуллеренового каркасного фрагмента C₆₀ на способность оксимной группы выступать в качестве лиганда. В качестве оксима фуллерена был использован впервые полученный авторами данной работы бис(9-[гидроксо]-1-[1'-гидроксимино-2'-оксо-2'-алкил-этил])-1,9-дигидро-[C₆₀-I_h][5,6]фуллерен (**1**). Возможность комплексообразования оксима **1** с нитратом никеля(II) и хлоридом меди(II) в этаноле изучена с применением методов спектрального анализа.

Экспериментальная часть

В работе использовали коммерческий фуллерит C₆₀ (99.9%), полученный в дуговом разряде между графитовыми электродами (Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН, Нижний Новгород). CCl₄, CHCl₃, NaNO₂, Ni(NO₃)₂, CuCl₂, ацетон и этанол – все марки «ч.д.а.» – применяли без дополнительной очистки. ВЭЖХ проводили на хроматографе Hewlett Packard, серия 1090, с УФ детектором (λ_{макс.} = 340 нм), колонка Buckyprep Waters 4.6×250 мм при температуре колонки 30 °С, элюент – толуол, скорость потока 1.0 мл/мин. УФ

спектры регистрировали на спектрометре Perkin Elmer Lambda 750 (l = 1.0 и 0.1 см) в CHCl₃, ИК спектры – на приборе Bruker Vertex 70V в пленке, полученной из раствора CHCl₃. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C измерены на спектрометре Bruker Avance-400 (400.13 и 100.62 МГц), растворитель – CDCl₃, внутренний стандарт – TMS.

Синтез бис(9-[гидроксо]-1-[1'-гидрокси-мино-2'-оксо-2'-алкил-этил])-1,9-дигидро-[C₆₀-I_h][5,6]фуллерена (**1**)

К раствору C₆₀ (0.04 ммоль) в CCl₄ добавляли ацетон (0.4 моль), NaNO₂ (0.1 моль) и HCl (0.2 моль). Раствор сразу же приобретал темно-коричневый цвет. Смесь перемешивали 30 минут. Ход реакции контролировали с применением аналитической ВЭЖХ до 100 % конверсии фуллерена C₆₀. Далее реакционную массу нейтрализовали CaCO₃, и продукты реакции выделяли полупрепаративной ВЭЖХ (элюэнт – толуол). Дополнительная очистка проводилась рафинированием водой (3×50 мл). Далее полученный толуольный раствор **1** осушали над безводным MgSO₄, растворитель отгоняли, и полученный твердый остаток **1** сушили в вакууме.

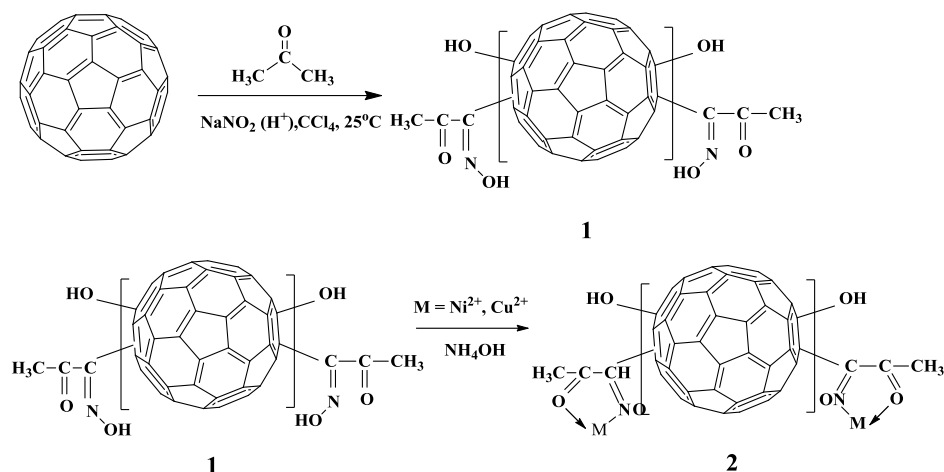
1-[гидроксо]-9-[1'-гидроксимино-2'-оксо-2'-метил-этил]-1,9-дигидро-[C₆₀-I_h][5,6]фуллерен (**1**). 95% (37 мг). ЯМР ¹³C (100.62 МГц, CDCl₃): δ 185.57–195.07, 162.39–175.16, 138.6–158.28, 103. 56, 85. 67, 18.96–20.54. ЯМР ¹H (400.13 МГц, CDCl₃): δ 2.64 (с, 3H); 6.50 (с, 1H); 8–10 (с, 1H). Масс-спектр (m/z) 924.9764. ИК спектр (ν, см⁻¹): 3634, 3393, 3012, 2927, 2855, 2258, 1707, 1582, 1420, 1368, 1317, 1116, 970, 910, 732, 599.

Получение растворов комплексов бис(9-[гидроксо]-1-[1'-гидроксимино-2'-оксо-2'-алкил-этил])-1,9-дигидро-[C₆₀-I_h][5,6]фуллерена с ионами металлов Ni(II), Cu(II) (**2**)

При комнатной температуре к раствору **1** (0.04 ммоль, 5 мл 8·10⁻³ М) в этаноле прилили раствор Ni(NO₃)₂ (или CuCl₂) (0.08 ммоль, 0.5 мл 1.6·10⁻¹ М) и 3–4 капли аммиака и кипятили 10 минут. Исходный светло-коричневый раствор стал темно-коричневым в результате образования комплекса **2**. Полученные комплексы растворяются в этаноле, хлороформе и ацетоне и не растворяются в воде.

Результаты и обсуждения

Для получения оксима **1** использовали реакцию нитрозирования ацетона под действием азотистой кислоты в присутствии C₆₀ (схема 1). Нагревание спиртовых растворов **1** с солями никеля и меди в условиях реакции Чугаева (обработка оксिमом в среде аммиака) приводит к образованию комплексных соединений (схема 1).



Идентификацию комплексов проводили методами УФ, ИК и ЯМР ^1H -спектроскопией. Исходный лиганд (**1**) в широком диапазоне 200–900 нм не содержит никаких полос поглощения, что свидетельствует [6, 7] о полиприсоединении оксимных и гидроксильных аддендов к каркасу фуллерена на стадии синтеза. В связи с отсутствием характерных полос у оксима **1**, процесс комплексообразования отслеживали по изменению спектра поглощения исходного иона никеля Ni(II) в растворе этанола, который содержит 3 широких максимума при 302, 361 и 583 нм (рис. 1а). В результате реакции наблюдается полное исчезновение этих полос и появление мало интенсивного диффузного максимума при 628 нм, обусловленного образованием комплекса **2**.

Такая эволюция полос в спектрах поглощения характерна для образования комплексов металлов разной

природы [8]. Следует отметить, что образование комплекса **2** в отсутствие аммиака не происходит. Так, добавление раствора (**1**) к этанольному раствору соли никеля ничего не меняет в спектрах поглощения реакционных растворов.

Сравнение ИК спектров (**2**) и (**1**) показывает, что произошли существенные изменения в положении и форме полос поглощения (рис. 2). В ИК спектре комплекса никеля (**2**) отсутствуют полосы карбонильных и гидроксильных групп оксима, что свидетельствует о депротонировании гидроксильной группы оксимного фрагмента. Сдвиг полосы C=N в **2** (1506 cm^{-1}) в короткочастотную область по сравнению с исходным производным фуллерена **1** (1582 cm^{-1}) свидетельствует о координации азота оксиматной группы с ионом никеля. Максимум при 1100 cm^{-1} также свидетельствует о координации иона металла через азот. В спектре соединения

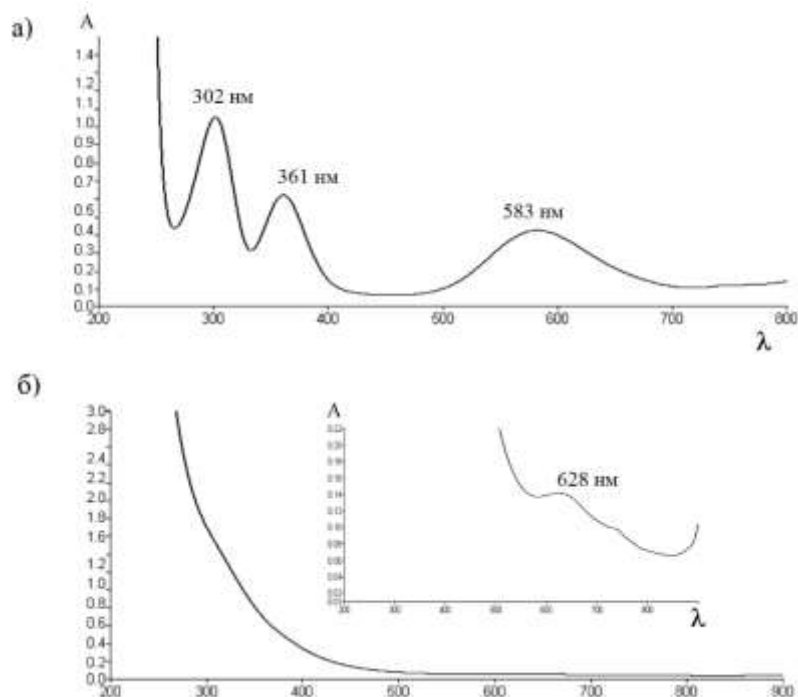


Рис. 1. Спектры поглощения растворов Ni(II) (а) и комплекса (**2**) (б) в этаноле. $[\text{Ni(II)}]_0 = 1.6 \cdot 10^{-2}$ М. На врезке показан в увеличенном масштабе характерный максимум, свидетельствующий о комплексообразовании.

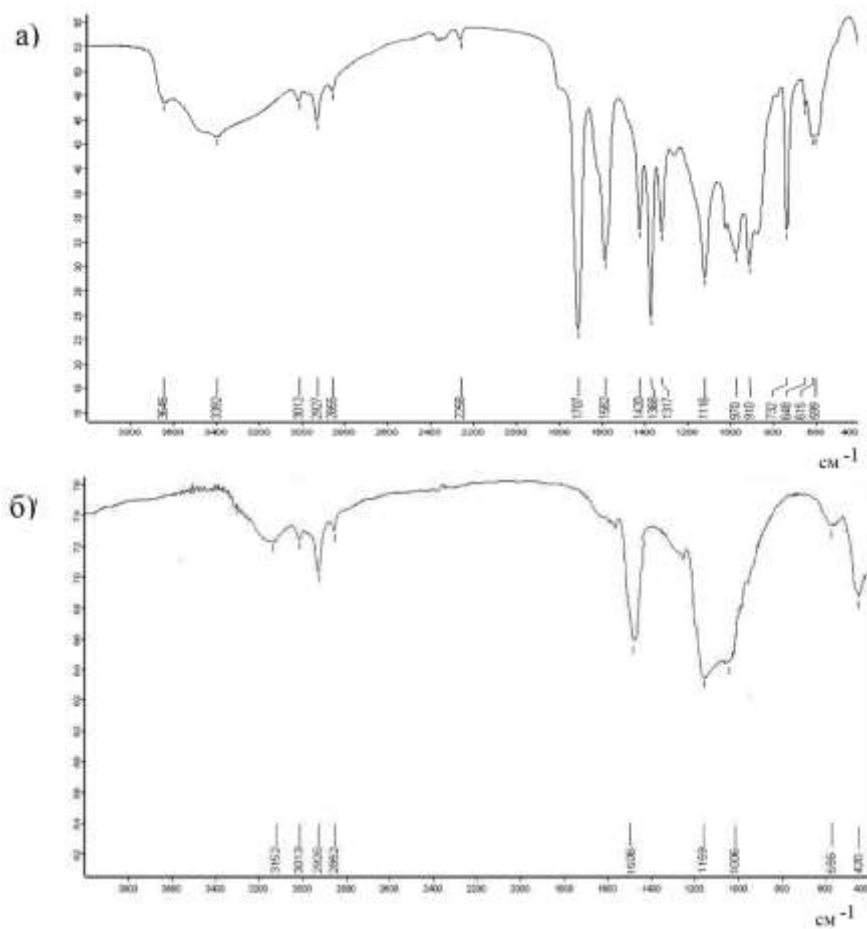
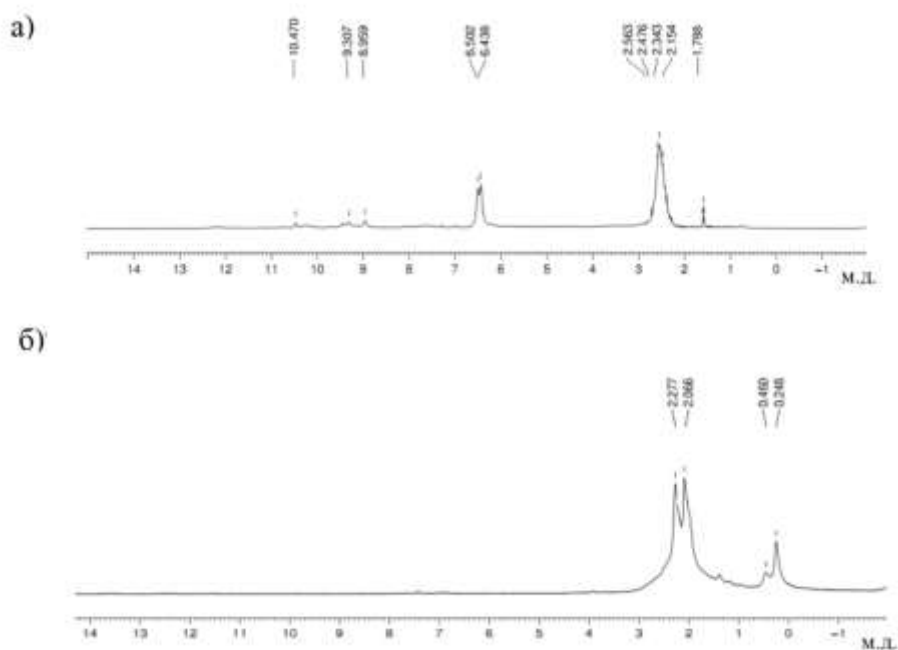


Рис. 2. ИК спектры оксима 1 (а) и его комплекса 2 (б).

Рис. 3. Спектры ЯМР ^1H оксима фуллерена 1 (а) и его комплекса 2 (б).

2 зарегистрированы также полосы при 420 и 556 cm^{-1} , которые соответствуют колебаниям связи металл-азот и металл-кислород соответственно.

Спектр ЯМР ^1H 1 содержит уширенные сигналы протонов метильной группы в области δ 2.5 и сигналы гидроксильной группы оксимного фрагмента при 6.5

м.д., которые принадлежат *E*-изомерам. Наряду с этим регистрируются сигналы протонов в области 8–10 м.д., которые относятся к сигналам *Z*-изомеров. Соотношение сигналов *E:Z* изомеров = 17:1 (рис. 3). Спектр ЯМР ^1H комплекса **2** содержит только уширенные сигналы протонов метильной группы в области δ 2.5 м.д.. Сигналы гидроксильной группы оксимного фрагмента отсутствуют, что также, как и ИК спектр, подтверждает факт депротонирования оксимного фрагмента. Данные ИК и ЯМР ^1H спектров хорошо согласуются с литературой по комплексам металлов с органическими низкомолекулярными оксимами [9, 10].

Выводы

Таким образом, впервые однореакторным способом получен новый оксим фуллерена бис(9-[гидроксо]-1-[1'-гидроксимино-2'-оксо-2'-алкил-этил])-1.9-дигидро-[$\text{C}_{60}\text{-I}_h$][5.6]фуллерен и обнаружена его способность образовывать комплексы с ионами Ni(II) и Cu(II).

ЛИТЕРАТУРА

1. Hirsch A. The Chemistry of the Fullerenes. Stuttgart, Germany: Thieme, 1994.
2. Трошин П. А., Трошина О. А., Любовская Р. Н., Разумов В. Ф. Функциональные производные фуллеренов: методы синтеза и перспективы использования в органической электронике и биомедицине. Иваново: Иван. гос. ун-т, 2008. –139 с.
3. Сидоров Л. Н., Юровская Н. А., Боршевский А. Я., Трушков И. В., Иоффе И. Н. Фуллерены. М.: Экзамен, 2005. –397 с.
4. Пиотровский Л. Б., Киселев О. И. Фуллерены в биологии. СПб.: Росток, 2006. –110 с.
5. Пешкова В. М., Савостина В. М., Иванова Е. К. Оксимы. М.: Наука, 1977. –238.
6. Xia, H.; Jiang, Z.; Zhang, J.; Wang, J.; Zhang, Y. and Nie, Q. //J. Mater. Sci. Technol. 2004. V.20. P 555.
7. Singh, R.; Goswami, T. //Synthetic metals. 2007. V.157. P 951.
8. Спектроскопические методы в химии комплексных соединений, под ред. Вдовенко В. М. М:Химия, 1964. –268 с.
9. Demir I., Bayraktar M., Mutlu K., Pekarac I. //Acta Chim. Slov. 2008. V.55. P 120.
10. Norman J. J. // Can. J. Chem. 1962. V.40. P 2023.

Поступила в редакцию 01.09.2015 г.

FORMATION OF COMPLEXES OF A NEW FULLERENE OXIME BIS[9-HYDROXO]-1-[1'-HYDROXIMINO-2'-OXO-2'-ALKYL-ETHYL]-1,9-DYHYDRO-[C₆₀-I_h][5,6]FULLERENE WITH Ni(II) AND Cu(II) IONS: A SPECTROPHOTOMETRIC STUDY

© R. G. Bulgakov*, Z. S. Kinzyabaeva

*Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141 Oktyabrya Ave., 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

**Email: profbulgakov@yandex.ru*

The C₆₀ fullerene derivatives with oxime moieties are prospective as complexation agents, biologically active compounds and precursors for the synthesis of new fullerene adducts with tunable properties. There are no data on the complex compounds of the C₆₀ fullerene oximes with ion metals. At the same time, other fullerene-metal derivatives have unique properties rather different from those of the pristine fullerenes with organic addend. Therefore, in the present work we have studied the influence of the fullerene core on the ability of the oxime moiety to act as a ligand. For the first time, formation of complexes of a new synthesized fullerene oxime bis[9-hydroxo]-1-[1'-hydroximino-2'-oxo-2'-alkyl-ethyl]-1,9-dyhydro-[C₆₀-I_h][5,6]fullerene with Ni(II) and Cu(II) ions in ethanol has been studied by ¹H NMR and UV–IR spectrophotometry.

Keywords: C₆₀ fullerene oxime, metal complexes, ligands.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Hirsch A. The Chemistry of the Fullerenes. Stuttgart, Germany: Thieme, 1994.
2. Troshin P. A., Troshina O. A., Lyubovskaya R. N., Razumov V. F. Funktsional'nye proizvodnye fullerenov: metody sinteza i perspektivy ispol'zovaniya v organicheskoi elektronike i biomeditsine [Functional fullerene derivatives: methods of synthesis and prospects for the use in organic electronics and biomedicine]. Ivanovo: Ivan. gos. un-t, 2008. –
3. Sidorov L. N., Yurovskaya N. A., Borshchevskii A. Ya., Trushkov I. V., Ioffe I. N. Fullereny. [Fullerenes] Moscow: Ekzamen, 2005. –
4. Piotrovskii L. B., Kiselev O. I. Fullereny v biologii [Fullerenes in biology]. Saint Petersburg: Rostok, 2006. –
5. Peshkova V. M., Savostina V. M., Ivanova E. K. Oksimy [Oximes]. Moscow: Nauka, 1977. –238.
6. Xia, H.; Jiang, Z.; Zhang, J.; Wang, J.; Zhang, Y. and Nie, Q. //J. Mater. Sci. Technol. 2004. V.20. R 555.
7. Singh, R.; Goswami, T. //Synthetic metals. 2007. V.157. R 951.
8. Spektroskopicheskie metody v khimii kompleksnykh soedinenii pod red. Vdovenko V. M. [Spectroscopic methods in chemistry of complex compounds, ed. by V. M. Vdovenko]. M: Khimiya, 1964. –
9. Demir I., Bayrakci M., Mutlu K., Pekarac I. //Acta Chim. Slov. 2008. V.55. R 120.
10. Norman J. J. Can. J. Chem. 1962. V.40. R 2023.

Received 01.09.2015.