

УДК 546.742;547.47;548.737

ВТОРОЙ ПРИМЕР КУБАНОПОДОБНОГО КОМПЛЕКСА НИКЕЛЯ(II) В РЯДУ N-ПРОИЗВОДНЫХ ТАУРИНА

© 2023 г. Е. О. Землякова¹, Л. А. Хамидуллина^{1, 2}, И. С. Пузырев^{1, *},
П. Д. Тобышева¹, Ю. С. Петрова², Л. К. Неудачина²,
П. А. Слепухин¹, А. В. Пестов^{1, 2}

¹Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия

*e-mail: puzyrev@ios.uran.ru

Поступила в редакцию 18.10.2022 г.

После доработки 11.01.2023 г.

Принята к публикации 12.01.2023 г.

Синтезирован новый гомометаллический кубаноподобный комплекс никеля(II) на основе N-2-(2-пиридил)этил-2-аминоэтансульфонокислоты $[\text{Ni}_4\text{L}_4(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I) и изучено его строение методом рентгеноструктурного анализа (CCDC № 2211359). В кристалле комплекса металлоцентры объединены в тетраэдры с расстояниями $\text{Ni} \dots \text{Ni}$ 3.144–3.201 Å, дополняемые до кубанов μ_3 -мостиковыми атомами кислорода гидроксильных групп. Координационное окружение каждого металлоцентра – искаженный октаэдр, лиганд депротонирован, находится в фациальной конформации, выполняет тридентатную функцию, формируя два шестичленных сопряженных хелатных цикла.

Ключевые слова: кубаноподобный комплекс никеля(II), N-производные таурина, комплексообразование, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X2260045X, **EDN:** TUZEZI

Методология направленного синтеза координационных соединений определяется пониманием влияния строения полидентатного лиганда на структуру комплекса [1]. Наличие нескольких донорных атомов в лиганде обуславливает возможности для формирования комплексов с разнообразными структурными особенностями и свойствами [1]. Аминокислоты являются ключевыми участниками обменных процессов, протекающих во всех живых организмах, и их производные, будучи эффективными хелатирующими агентами [1–5], могут найти применение в регуляции метаболизма ионов металлов, в том числе никеля, в растениях. Кроме общего токсического эффекта при высоких концентрациях ионов никеля, который проявляется в ингибировании митотической и ферментативной активностей, в нарушении водного баланса, фотосинтеза, метаболизма азота [6] и в индукции окислительного стресса [7], физиологическая роль ионов никеля, как и многих других ионов металлов, для высших растений состоит в участии в метаболизме на протяжении всего жизненного цикла. Ионы никеля входят в

состав растительных ферментов гидрогеназ и уреаз, поэтому их низкая концентрация в растительных тканях вызывает нарушение метаболизма азота и накопление мочевины в опасных для растений концентрациях [6], что приводит к повреждению клеток и в крайних случаях к гибели растения. При этом известно большое количество молекул-мишеней, активность которых может быть ингибирована ионами никеля, что вызывает хлороз, некроз, ингибирование роста побегов и корней, а также уменьшение площади листовой поверхности [6].

Кроме того, комплексы никеля на основе серо- и аминокислотосодержащих оснований Шиффа демонстрируют антибактериальные, противовирусные и противораковые свойства [8]. Получение новых комплексов никеля на основе S-содержащих аминокислотных производных важно для понимания образования, устойчивости и роли S-содержащих координационных центров в металлоэнзимах [9, 10], а также для оценки особенностей поведения Ni-содержащих ферментов в различных средах [11]. Таким

образом, с учетом важной роли координационных соединений никеля(II) в жизнедеятельности живых организмов и возможности получения полиядерных комплексов на основе 2-пиридилметил-содержащих лигандов [8, 12] синтез новых координационных соединений на основе N-производных аминокислот и оценка их биологической активности является важным инструментом создания новых фитогормональных агентов.

Настоящая работа — продолжение цикла исследований комплексообразующих свойств N-производных β -аланина [1, 4, 5, 12] и его структурного аналога — таурина [2, 3], демонстрирует возможность получения кубаноподобного комплекса никеля(II) $[\text{Ni}_4\text{L}_4(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I) на основе N-2-(2-пиридил)этил-2-аминоэтансульфокислоты (HL).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все реагенты производства Sigma-Aldrich использовали без дополнительной очистки. Спектры ЯМР ^1H регистрировали на спектрометре Bruker DRX-400 относительно TMC, растворитель D_2O . Элементный анализ выполнен на автоматическом анализаторе Perkin Elmer CHN PE 2400. Содержание никеля определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с использованием спектрометра iCAP 6300 Duo. ИК-Фурье спектры регистрировали с помощью спектрометра Spectrum Two (Perkin Elmer) с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения с алмазным кристаллом.

Синтез N-2-(2-пиридил)этил-2-аминоэтансульфокислоты (HL). Смесь 5.28 мл (0.05 моль) 2-винилпиридина и 6.25 г (0.05 моль) 2-аминоэтансульфокислоты в 30 мл воды выдерживали при 70°C 24 ч. Воду упаривали на ротаторном испарителе, к остатку добавляли 50 мл этанола, доводили до кипения и охлаждали до -18°C . Осадок отфильтровывали и сушили при 20°C до постоянной массы. Выход 9.43 г (82%).

Найдено, % C 47.39; H 6.53; N 11.97; S 13.01.
Для $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$
вычислено, %: C 46.96; H 6.09; N 12.17; S 13.91.

Спектр ЯМР ^1H (D_2O ; δ , м.д.): 3.23 (т., 2H, $J = 6.4$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$); 3.27 (т., 2H, $J = 5.6$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 3.29 (т., 2H, $J = 6.4$, CH_2SO_3); 3.53 (т., 2H, $J = 5.6$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 7.37 (д., 1H, $J = 4.0$, $\alpha\text{-Hpy}$); 7.40 (т.,

1H, $J = 6.0$, $\beta\text{-Hpy}$); 7.85 (д., 1H, $J = 6.0$, $\beta'\text{-Hpy}$); 8.50 (т.д., 1H, $J = 6.0$, 1,2, $\gamma\text{-Hpy}$).

Синтез тетракис(μ_3 -гидроксо-N-(2-(2-пиридил)этил)-2-аминоэтансульфонато)тетраникеля(II) дигидрата (I). Навески 0.33 г (1.6 ммоль) HL и 128 мг (3.2 ммоль) гидроксида натрия растворяли в 5 мл воды, смешивали с раствором 0.47 г (1.6 ммоль) гексагидрата нитрата никеля в 5 мл воды и кристаллизовали при 20°C при медленном упаривании растворителя. Осадок отфильтровывали, сушили при 20°C до постоянной массы. Выход 90%.

Найдено, % C 33.88; H 5.01; N 9.15; S 10.04; Ni 19.12.
Для $\text{C}_{36}\text{H}_{56}\text{N}_8\text{O}_{16}\text{S}_4\text{Ni}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
вычислено, %: C 34.39; H 4.78; N 8.92; S 10.19; Ni 18.79.

РСА. Экспериментальные данные для комплекса I получены на автоматическом дифрактометре Xcalibur 3 (CCD детектор, MoK_α , $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) при $T = 295(2) \text{ K}$. Введена эмпирическая поправка на поглощение [13]. Решение и уточнение структуры проведено с использованием пакета программ SHELX [14]. Все неводородные атомы решены прямым методом и уточнены в анизотропном приближении, атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и включены в уточнение в модели наездника с зависимыми тепловыми параметрами. Кристаллографические данные, характеристики экспериментов и уточнения структур приведены в табл. 1.

Координаты атомов и величины тепловых параметров депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2211359; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

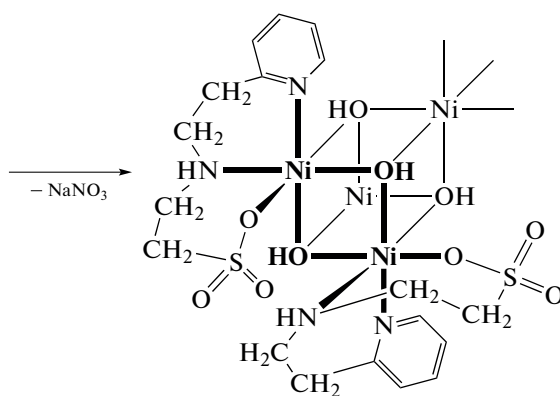
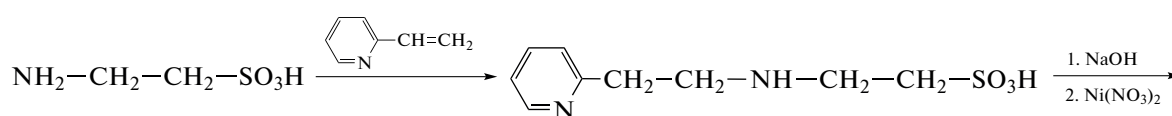
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для синтеза лиганда N-2-(2-пиридил)этил-2-аминоэтансульфокислоты (HL) использовали реакцию аза-Михаэля прямого присоединения таурина к 2-винилпиридину в воде. ЯМР ^1H и ИК-Фурье спектры HL представлены на рис. 1 и 2 соответственно.

При последующей обработке натриевой соли соединения HL нитратом никеля(II) получили комплекс $[\text{Ni}_4\text{L}_4(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I) (схема 1), состав и строение которого доказали методом РСА.

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры комплекса I

Параметр	Значение
Брутто-формула	$C_{36}H_{60}N_8O_{18}S_4Ni_4$
M	1256.00
Сингония	Моноклинная
Пр. группа	$P2_1/c$
Z	4
a , Å	12.4877(7)
b , Å	19.7446(11)
c , Å	20.0700(14)
α , град	90.00
β , град	91.471(6)
γ , град	90.00
V , Å ³	4946.9(5)
ρ (выч.), г/см ³	1.686
μ , мм ⁻¹	1.747
$F(000)$	2608
Размеры кристалла, мм	$0.24 \times 0.18 \times 0.07$
Область сбора данных по θ , град	2.16–30.84
Интервалы индексов отражений	$-16 \leq h \leq 16, -14 \leq k \leq 28, -28 \leq l \leq 17$
Измерено отражений	28246
Независимых отражений	13608
Отражений с $I \geq 2\sigma(I)$	8999
Число уточняемых параметров	665
R_1, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0523, 0.1166
R_1, wR_2 (все отражения)	0.0879, 0.1406
GOOF (все отражения)	1.017
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ³	0.821/–1.040

**Схема 1.**

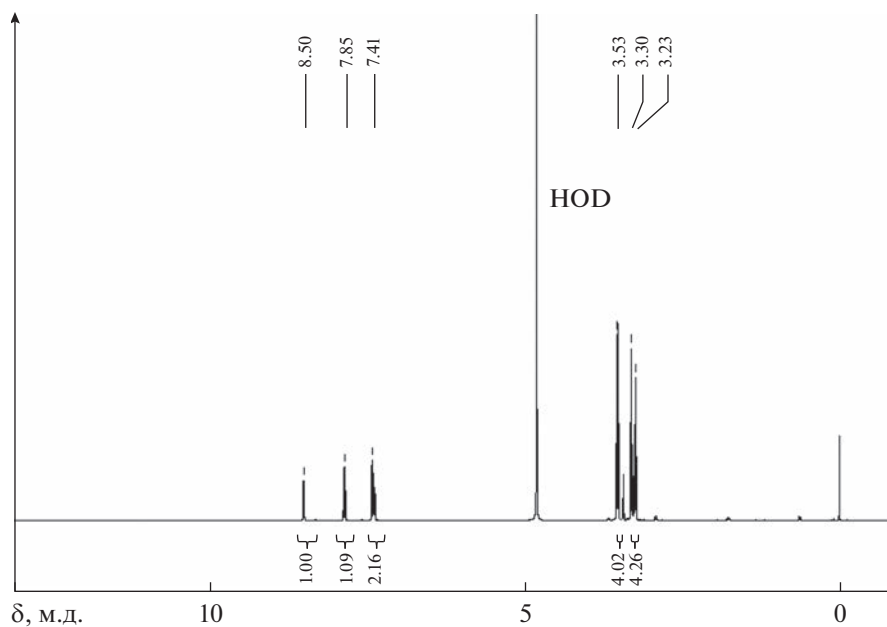


Рис. 1. Спектр ЯМР ^1H лиганда HL в D_2O (HOD – частично дейтерированная вода).

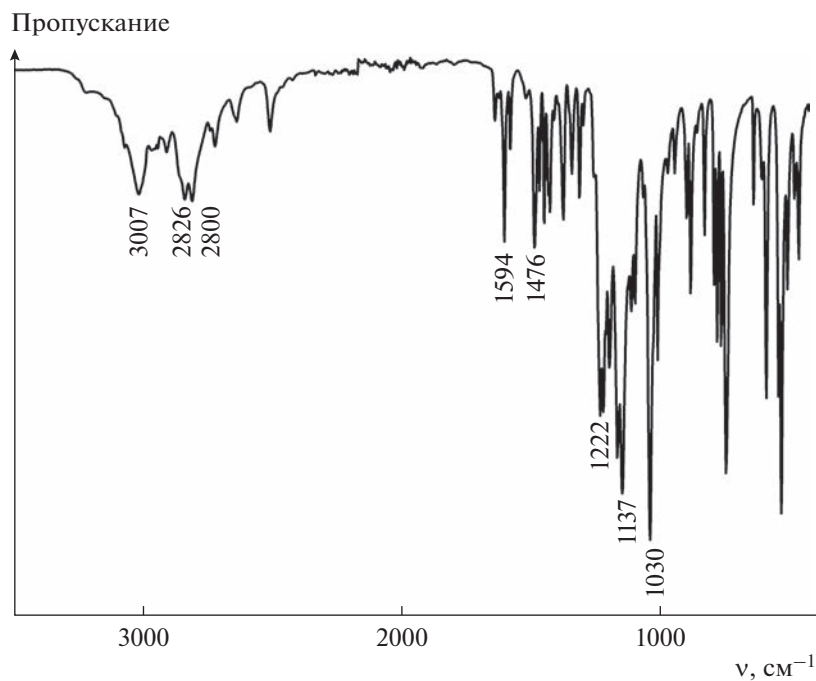


Рис. 2. ИК-Фурье спектр лиганда HL (ν , cm^{-1}): 3007 cm^{-1} $\nu(\text{N-H})$, 2826 cm^{-1} , 2800 cm^{-1} $\nu(\text{C-H})$, 1594 cm^{-1} $\delta(\text{N-H})$, 1476 cm^{-1} $\delta(\text{C-H})$, 1222 cm^{-1} $\nu(\text{C-N})$, 1137 cm^{-1} , 1030 cm^{-1} $\nu(\text{S=O})$.

В кристалле I металлоцентры никеля(II) объединены в тетраэдры ($\text{Ni}\dots\text{Ni}$ 3.144–3.201 Å), дополняемые до искаженного кубанового остова Ni_4O_4 μ_3 -мостиковыми атомами кислорода гидроксильных групп (схема 1, рис. 3). В свою очередь, координационное окружение каждого из

четырех никелевых металлоцентров представляет собой искаженный октаэдр. Четыре атома никеля находятся в одинаковом координационном окружении, образуемом тремя донорными атомами одной молекулы депротонированного лиганда L. Экваториальная плоскость формируется атомом

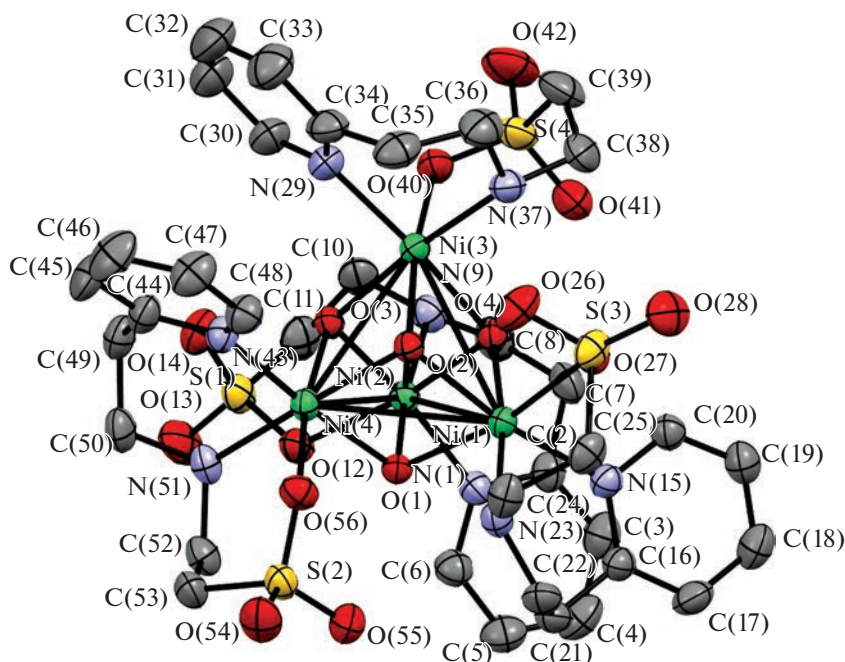


Рис. 3. Молекулярная структура комплекса I в тепловых эллипсоидах 50%-ной вероятности. Атомы водорода не изображены.

азота вторичной аминогруппы, атомами кислорода сульфогруппы лиганда и двух мостиковых гидроксильных групп. На аксиальной оси находятся атом кислорода третьей мостиковой гидроксильной группы и атом азота пиридина того же лиганда. Основные характеристики одного координационного узла представлены в табл. 2. Таким образом, каждый органический лиганд L тридентатен (схема 1, рис. 4), находится в фациальной конформации и формирует два сопряженных шестичленных хелатных цикла: один – тип NiNN, другой – NiNO. Тетраядерную структуру стабилизируют многочисленные межмолекулярные взаимодействия и внутримолекулярный π – π -стекинг ароматических колец органического лиганда. Фрагмент кристаллической упаковки кристалла I приведен на рис. 5. Расстояния между

центрами ароматических колец равны 3.703 и 3.880 Å.

В литературе среди нескольких известных гомометаллических комплексов никеля(II) с участием N-замещенных производных таурина комплекс I является вторым примером кубанового комплекса наряду с комплексом II, полученным на основе предыдущего гомологичного лиганда N-2-(2-пиридил)метил-2-аминоэтансульфокислоты [8]. Кубановые комплексы I и II имеют сходное химическое строение. Лиганды находятся в фациальной конформации, образуя по два сопряженных хелатных цикла, и выполняют тридентатную функцию. Сравнение длин связей показывает, что в комплексе I они имеют большее значение, чем в комплексе II, в том числе связи Ni–O с мостиковыми гидроксильными группами (табл. 3). Таким образом, переход от

Таблица 2. Избранные длины связей (Å) и валентные углы (град) в координационном узле комплекса I

Связь	d , Å	Угол	ω , град
Ni(1)–O(1)	2.101(3)	O(1)Ni(1)O(27)	167.46(10)
Ni(1)–O(2)	2.090(3)	O(1)Ni(1)N(15)	106.74(11)
Ni(1)–O(27)	2.144(3)	O(1)Ni(1)N(23)	91.54(10)
Ni(1)–N(15)	2.111(3)	O(2)Ni(1)O(1)	78.02(10)
Ni(1)–N(23)	2.143(3)	O(2)Ni(1)O(27)	89.57(10)
Ni(1)–O(4)	2.047(2)	O(2)Ni(1)N(15)	170.80(10)

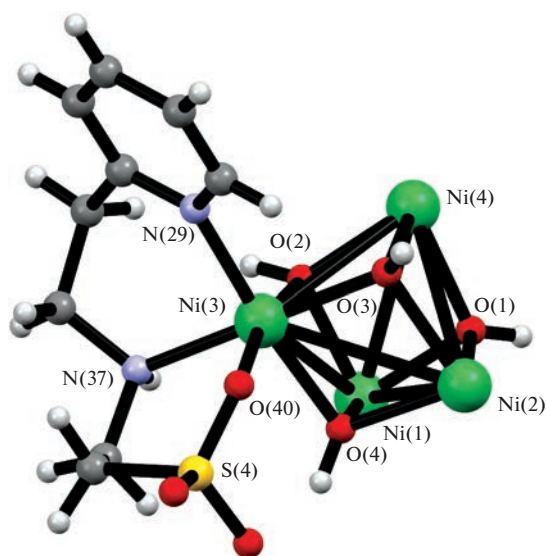


Рис. 4. Координационное окружение металлоцентра в комплексе I по данным PCA.

пятичленного хелатного цикла NiNN в комплексе II к шестичленному в комплексе I демонстрирует падение донорности всех дентатностей как лиганда, так и мостиковых гидроксильных групп. При этом донорность атома кислорода сульфогруппы сохраняется достаточной для участия в координационной сфере в противоположность комплексу никеля(II) на основе *N,N*-бис(2-гидроксиэтил)таурина, в котором сульфогруппа в координации не участвует [3].

Дополнительные отличия комплекса I от комплекса II состоят в меньшем количестве сольватных молекул воды (табл. 3) и другими значениями кристаллографических параметров, пространственной группой симметрии (для комплекса II – *C2/c*). Межцентроидные расстояния между пиридиновыми кольцами, участвующими в π - π -взаимодействии для комплекса II составляют 4.578 и 3.949 Å, а для комплекса I – 3.703 и 3.880 Å.

Таким образом, получение второго примера кубаноподобного комплекса никеля(II) на основе *N*-производных таурина демонстрирует подтверждение ранее обнаруженной закономерности влияния строения лиганда на состав и структуру координационного соединения [1, 5]. Действительно, увеличение дентатности и пространственных затруднений аминогруппы в ряду *N*-производных таурина, как и β -аланина, способствуют образованию олигоядерных координационных соединений. В результате *N*-производные таурина являются перспективными хелатирующими лигандами благодаря таким преимуществам, как относительно простое химическое строение, использование несложных методов органического синтеза для их получения. Это обеспечивает коммерческую доступность соединений, а также возможность простого направленного варьирования структуры

Таблица 3. Минимальные и максимальные значения длин связей в координационном узле кубановых комплексов никеля(II) в ряду производных таурина

Лиганд HL	Координационное соединение	Длина связи, Å				Литература
		Ni–OH	Ni–O	Ni–N	Ni–N _{пиридин}	
	[Ni ₄ L ₄ (OH) ₄] · 8H ₂ O	2.038 2.072	2.125 2.129	2.089 2.106	2.062 2.089	[8]
	[Ni ₄ L ₄ (OH) ₄] · 2H ₂ O	2.046 2.106	2.130 2.147	2.118 2.142	2.078 2.111	Настоящая работа

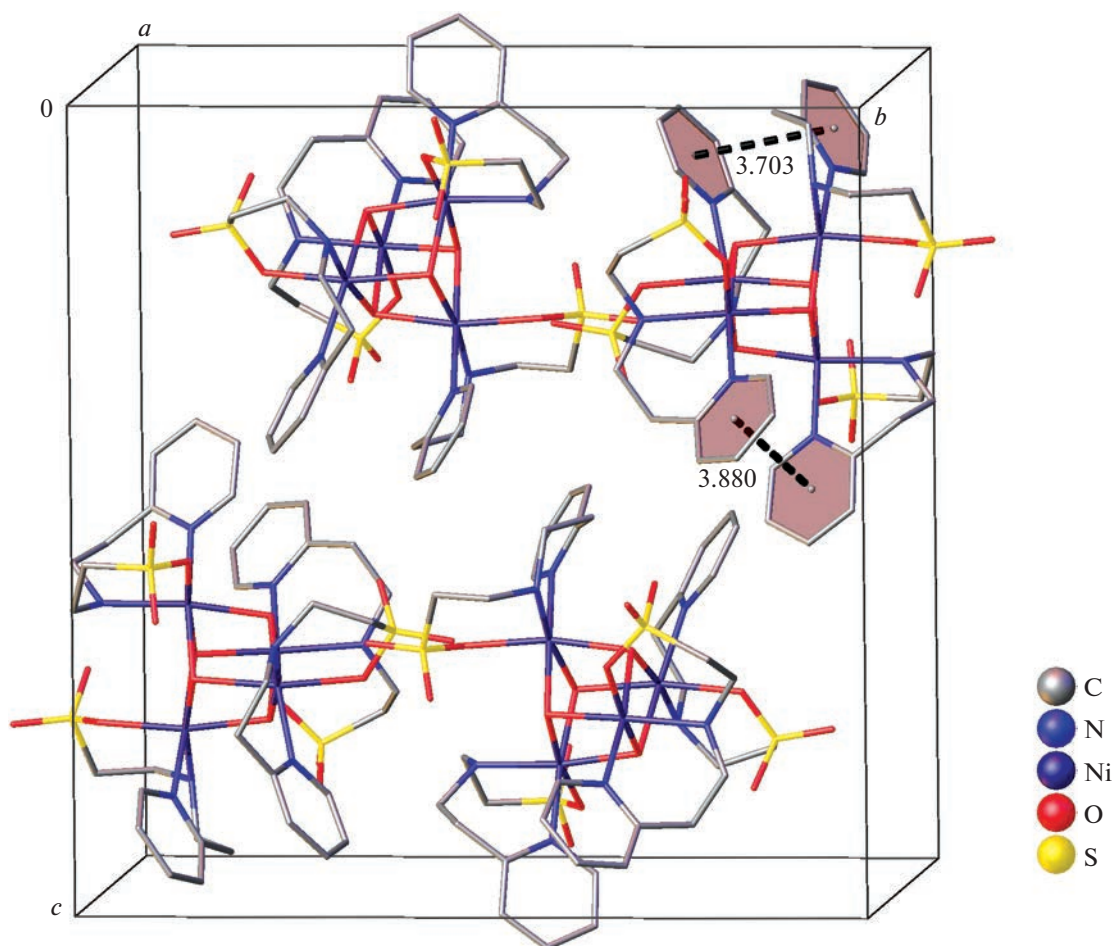


Рис. 5. Фрагмент кристаллической упаковки кристалла I. Расстояние указано в ангстремах.

лигандов для синтеза необходимых сложных координационных соединений.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Спектры ЯМР ^1H и ИК-Фурье получены с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Спектроскопия и анализ органических соединений”.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (№ 22-26-20068, <https://rscf.ru/project/22-26-20068>).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пестов А.В., Слепухин П.А., Чарушин В.Н. // Успехи химии. 2015. Т. 84. № 3. С. 310 (Pestov A.V., Slepukhin P.A., Charushin V.N. // Russ. Chem. Rev. 2015. V. 84. № 3. P. 310). <https://doi.org/10.1070/RCR4461>
2. Петрова Ю.С., Неудачина Л.К. // Журн. неорганической химии. 2013. Т. 58. № 5. С. 697 (Petrova Y.S., Neudachina L.K. // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 5. P. 617). <https://doi.org/10.1134/S0036023613050173>
3. Землякова Е.О., Пестов А.В., Слепухин П.А. и др. // Коорд. химия. 2018. Т. 44. № 11. С. 667 (Zemlyakova E.O., Pestov A.V., Slepukhin P.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. № 11. P. 667). <https://doi.org/10.1134/S107032841811009X>
4. Ульянова М.И., Баскакова С.А., Аксенова Т.В. и др. // Коорд. химия. 2015. Т. 41. № 4. С. 213 (Ul'yanova, M.I., Baskakova, S.A., Akseanova, T.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2015. V. 41. P. 240). <https://doi.org/10.1134/S1070328415040090>
5. Пестов А.В., Слепухин П.А., Корякова О.В. и др. // Коорд. химия. 2014. Т. 40. № 4. С. 216 (Pestov A.V., Slepukhin P.A., Koryakova O.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2014. V. 40. P. 216). <https://doi.org/10.1134/S107032841404006X>
6. Yusuf M., Fariduddin Q., Hayat S. et al. // Bull. Environ. Contam. Toxicol. 2011. V. 86. № 1. P. 1.

7. *Fabiano C.C., Tezotto T., Favarin J. et al.* // *Front. Plant Sci.* 2015. V. 6. № 654.
8. *Li J.X., Jiang Y.M., Chen M.J.* // *J. Coord. Chem.* 2008. V. 61. № 11. P. 1765.
9. *Hosler E.R., Herbst R.W., Maroney M.J. et al.* // *Dalton Trans.* 2012. V. 41. № 3. P. 804.
10. *Chohan B.S., Maroney M.J.* // *Inorg. Chem.* 2006. V. 45. № 5. P. 1906.
11. *Henderson R.K., Bouwman E., Spek A.L. et al.* // *Inorg. Chem.* 1997. V. 36. № 21. P. 4616.
12. *Пестов А.В., Слепухин П.А., Ятлук Ю.Г.* // *Коорд. химия.* 2011. Т. 37. № 8. С. 619 (*Pestov A. V., Slepukhin P.A., Yatluk Y.G.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2011. V. 37. № 8. P. 619).
<https://doi.org/10.1134/S1070328411070116>
13. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // *J. Appl. Crystallogr.* 2009. V. 42. № 2. P. 339.
14. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. C.* 2015. V. 71. P. 3.