

Spektroskopische Eigenschaften von Bis(imidazol)kupfer(II)diacetat

Enrique J. Baran^{1, *}, Evelina G. Ferrer¹ und Maria C. Apella²

¹ Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata,
1900 La Plata, Argentinien

² CERELA, Centro de Referencia para Lactobacilos, 4000 S.M. de Tucumán, Argentinien

Spectroscopic Properties of Bis(imidazol)copper(II)diacetate

Summary. Electronic and vibrational spectra of bis(imidazol)copper(II)diacetate were investigated in order to obtain a wider insight into the structural properties of this interesting complex compound, which presents high cytotoxic activity. Electronic transitions were investigated by reflectance measurements of the solid and by absorption, using aqueous and methanolic solutions. IR spectra could be interpreted on the basis of the characteristic ligand vibrations. Some information could also be obtained for the Cu–N and Cu–O vibrations. For comparative purposes, the IR spectrum of Cu(imidazol)₄I₂ was also recorded and analyzed.

Keywords. Bis(imidazol)copper(II)diacetate; Electronic spectra; IR spectra.

Einleitung

Im Rahmen unserer derzeitigen Untersuchungen einfacher Metall-Komplexe mit pharmakologischer Aktivität haben wir jetzt einige Arbeiten an Bis(imidazol)kupfer(II)diacetat, Cu(IMDH)₂Ac₂, begonnen. Wie vor kurzem gezeigt wurde, besitzt diese Verbindung eine sehr starke cytotoxische Aktivität [1] und genau wie bei vielen anderen Cu(II)-Verbindungen mit pharmakologischer Wirkung [2] konnte auch bei diesem Komplex eine gewisse Superoxid-Dismutase-Aktivität (SOD-Aktivität) nachgewiesen werden [3].

In der vorliegenden Arbeit haben wir die spektroskopischen Eigenschaften dieses interessanten Komplexes untersucht.

Ergebnisse und Diskussion

Zur Struktur des Komplexes

Die Struktur der Verbindung wurde von Henriksson aus Einkristallmessungen ermittelt [4]. Zwei Imidazol- und zwei Acetat-Gruppen sind an das Cu(II)-Ion mittels ihrer Pyridin-N- und Carboxylat-O-Atome koordiniert (Cu–O = 1.92 Å und Cu–N = 2.00 Å). Somit entsteht eine praktisch viereckig-planare Umgebung des

Metallions mit *trans*-Anordnung der beiden N- bzw. O-Atome. Die restlichen Sauerstoffatome der Carboxylatgruppen sind anscheinend nur ganz schwach an das Cu(II)-Ion gebunden ($\text{Cu}-\text{O}=2.80 \text{ \AA}$) und liegen jeweils über und unter dem CuN_2O_2 -Viereck, womit ein stark verzerrter Oktaeder entsteht [4].

Auch das ESR-Spektrum der Verbindung zeigt deutlich das Vorliegen einer pseudo-quadratisch-planaren Koordination mit lokaler C_{2v} -Symmetrie [1].

Elektronenspektrum

Es wurden sowohl das Reflexionsspektrum des Festkörpers wie auch die Elektronenabsorptionsspektren wäßriger und methanolischer Lösungen erhalten und analysiert. Diese Spektren sind in Abb. 1 wiedergegeben. Wie man hieraus deutlich entnehmen kann, besitzt der Festkörper ein gut definiertes Maximum bei 560 nm und eine schwach angedeutete Schulter bei 660–670 nm.

Dieses Maximum verschiebt sich in Lösung ganz deutlich. In Wasser liegt es bei 680 nm ($\epsilon = 35 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und in Methanol bei 673 nm ($\epsilon = 60 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Diese Verschiebung nach niederen Energien deutet auf eine mögliche Wechselwirkung des Lösungsmittels mit dem Cu(II)-Ion über die beiden axialen Stellungen, d. h. über und unter dem CuN_2O_2 -Viereck. Ähnliche Wechselwirkungen wurden bereits früher bei Reaktion des Komplexes mit Nucleotiden und Aminen mittels ESR-Messungen festgestellt [1].

Das Maximum des Reflexionsspektrums kann man dem $d_{xz, yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ -Übergang zuordnen, während die Schulter möglicherweise dem $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ -Übergang zugeschrieben werden kann (vgl. z. B. [5, 6]). Beim Übergang zu einer tetragonal verzerrten oktaedrischen Koordination, welche durch Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel an den axialen Stellen eintritt, wird nunmehr ein einziger Übergang bei niedriger Energie beobachtet, welcher etwa dem ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ -Übergang eines oktaedrischen Cu(II)-Komplexes entspricht [5, 6].

Diese Beobachtungen entsprechen den Erwartungen, da man im allgemeinen bei Cu(II)-Komplexen erwarten kann, daß beim Übergang von viereckiger zu oktaedrischer Koordination eine Rotverschiebung der Absorptionsbanden stattfindet [5, 7].

Andererseits beweisen die vorliegenden Ergebnisse zusätzlich die praktisch planare Umgebung des Cu(II)-Ions in diesem Komplex und die Möglichkeit einer Anlagerung weiterer Liganden auf den relativ freien axialen Stellen.

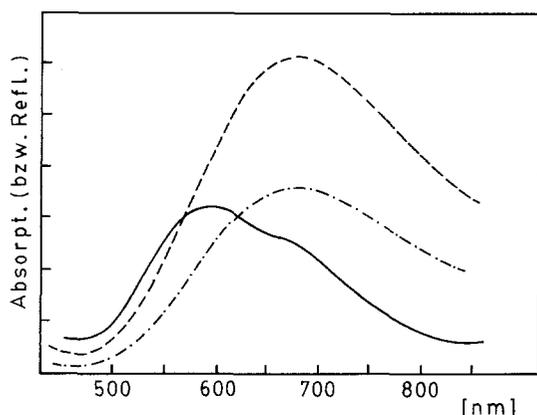


Abb. 1. Elektronenanregungsspektren von $\text{Cu}(\text{IMDH})_2\text{Ac}_2$: Festkörper (Reflexion) (—); wäßrige Lösung (---); methanolische Lösung (- · - · -)

Schwingungsspektrum

Die Analyse des IR-Spektrums ergibt weitere Informationen über die Bindungsverhältnisse des Komplexes.

Ein Ausschnitt des interessantesten Teils dieses Spektrums ist in Abb. 2 wiedergegeben. Um eine genauere Diskussion zu ermöglichen, haben wir die Analyse in vier Bereichen durchgeführt: 1. Schwingungsbereich zwischen 4000 und 1800 cm^{-1} ; 2. Imidazol-Schwingungen zwischen 1800 und 600 cm^{-1} ; 3. Acetat-Schwingungen zwischen 1800 und 600 cm^{-1} ; 4. Schwingungsbereich unter 600 cm^{-1} .

1. *Schwingungsbereich $4000 - 1800\text{ cm}^{-1}$.* In diesem Bereich treten nur C-H- und N-H-Streckschwingungen auf. Die beobachteten Banden liegen bei 3151 (sst), 3130 (sst), 3075 (st), 2969 (st), 2927 (Sch), 2880 (m), 2830 (s), 2749 (s) und 2648 (s) cm^{-1} . In diesem Bereich sind außer den erwähnten keine weiteren Schwingungsbanden zu beobachten.

2. *Imidazol-Schwingungen zwischen 1800 und 600 cm^{-1} .* Um diese Schwingungen zuzuordnen, haben wir in Tabelle 1 das Spektrum von $\text{Cu}(\text{IMDH})_2\text{Ac}_2$ mit demjenigen des freien Imidazols [8] und des Komplexes $\text{Cu}(\text{IMDH})_4\text{I}_2$ verglichen.

3. *Acetat-Schwingungen zwischen 1800 und 600 cm^{-1} .* Die Zuordnung dieser Schwingungen ist in Tabelle 2 wiedergegeben. Zum Vergleich haben wir auch ein Spektrum von reinem Natrium-Acetat-Trihydrat mitangeführt.

Die Lage der $\nu(\text{C}-\text{O})$ - und $\nu(\text{C}-\text{O}^-)$ -Schwingungen beweist eindeutig, daß im $\text{Cu}(\text{IMDH})_2\text{Ac}_2$ die Acetat-Gruppe als einzähniger Ligand auftritt. Bei zwei-zähniger Koordination liegen diese beiden Schwingungen nämlich viel näher zusammen [9].

4. *Bereich unter 600 cm^{-1} .* In diesem Bereich erwartet man vor allem die Metall-Ligand-Schwingungen und, möglicherweise, noch einige Deformationsschwingun-

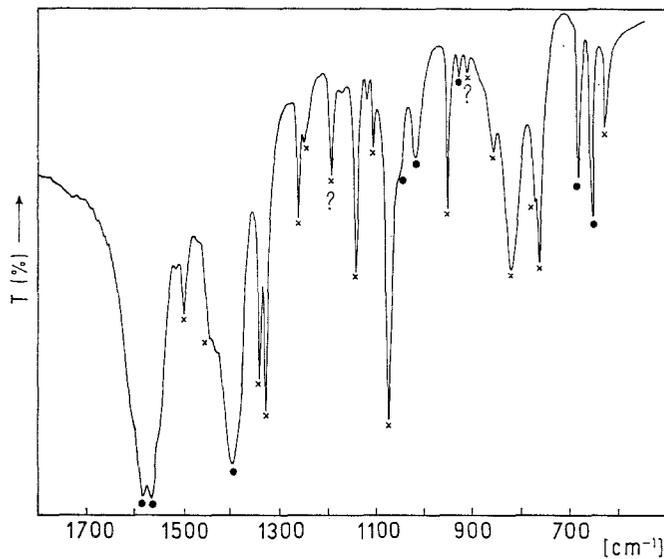


Abb. 2. IR-Spektrum von $\text{Cu}(\text{IMDH})_2\text{Ac}_2$ zwischen 1800 und 600 cm^{-1} . Imidazol-Banden (\times), Acetat-Banden (\bullet)

Tabelle 1. Imidazol-Schwingungen im freien Imidazol und in den Komplexverbindungen $\text{Cu}(\text{IMDH})_2\text{Ac}_2$ und $\text{Cu}(\text{IMDH})_4\text{I}_2$ (sst: sehr stark; st: stark; m: mittelstark; s schwach; ss: sehr schwach; Sch: Schulter)

<i>IMDH</i>	$\text{Cu}(\text{IMDH})_2\text{Ac}_2$	$\text{Cu}(\text{IMDH})_4\text{I}_2$	Zuordnung
1 497 m	1 503 m	1 490 m	Ringstreckschwing.
1 481 m			
1 449 m	1 451 s	1 465 sst	
1 329 m	1 343 m 1 330 st	1 325 m	$\delta(\text{CH})$
1 260 m	1 264 m 1 254 s	1 280 s 1 235 st	Ringstreckenschwing.
1 149 m	1 146 st	1 165 m	$\delta(\text{NH})$
1 139 m			
1 101 m	1 110 s	1 080 sst	$\delta(\text{CH})$
1 055 st	1 077 sst		
950 m	957 st	976 ss	$\delta(\text{Ring})$
920 m	859 s	955 st	
830 m	824 sst	857 m	
		842 m	
		821 st	
745 m	776 Sch 764 st	782 st 757 sst	$\gamma(\text{CH})$
625 m	625 st	665 m	$\tau(\text{NH})$

Tabelle 2. Acetat-Schwingungen in $\text{Cu}(\text{IMDH})_2\text{Ac}_2$ und im $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (sst: sehr stark; st: stark; m: mittelstark; s: schwach; Sch: Schulter)

$\text{Cu}(\text{IMDH})_2\text{Ac}_2$	$\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	Zuordnung
1 588 sst	1 575 sst	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1 569 sst		
1 397 st	1 414 st	$\nu(\text{C}-\text{O}^-)$
1 050 Sch	1 047 st	
1 019 m	1 018 sst	$\rho(\text{CH}_3)$
934 s	926 m	$\nu(\text{CC})$
679 sst	649 st	$\delta(\text{OCO})$
656 sst		

gen. Obwohl eine eindeutige Zuordnung ohne weitere Daten ziemlich schwierig ist, haben wir die drei ersten Banden in diesem Bereich wie folgt zugeordnet:

- eine mittelstarke Bande bei 509 cm^{-1} den $\nu \text{Cu}-\text{O}$ -Schwingungen;
- ein starkes Dublett bei $345/303 \text{ cm}^{-1}$ den $\nu \text{Cu}-\text{N}$ -Schwingungen;

eine vierte starke Bande bei 258 cm^{-1} ist nicht mit Sicherheit zuzuordnen. Die für die Metall-Liganden-Schwingungen getroffene Zuordnung stützt sich auf folgende Beobachtungen: a) die Cu–O-Schwingung liegt auch bei anderen Carboxylat-Komplexen in einem ähnlichen Bereich [9], b) im Falle von $\text{Cu}(\text{IMDH})_4\text{I}_2$ konnten wir auch ein Dublett bei $357/331\text{ cm}^{-1}$ feststellen; in diesem Bereich zeigt das freie Imidazol keine Banden.

Zusammenfassend hat also diese Untersuchung folgende Beweise erbracht:

- Die axialen Stellen über und unter dem CuN_2O_2 -Viereck scheinen ziemlich reaktiv zu sein. Dies wird einerseits durch die Wechselwirkung des Metalls mit den Lösungsmitteln an Hand der Elektronenabsorptionsspektren bewiesen, und andererseits durch die Tatsache, daß die Acetat-Gruppen praktisch als einzählige Liganden fungieren. Die erwähnte axiale Reaktivität ist sicherlich für die pharmakologische Aktivität des Komplexes verantwortlich.
- Die Anwesenheit von N–H-Streck- und Deformationsschwingungen erbringt einen zusätzlichen Beweis für das Vorhandensein protonierter Imidazol-Moleküle.
- Die Lage der Cu–N-Schwingungen konnte sowohl beim $\text{Cu}(\text{IMDH})_2\text{Ac}_2$ wie auch beim $\text{Cu}(\text{IMDH})_4\text{I}_2$ festgelegt werden.

Die Ergebnisse sind für die bioanorganische Chemie des Kupfers von Interesse, da die Imidazol-Gruppe des Histidins eine der wichtigsten Liganden-Gruppen für Kupfer in biologischen Systemen darstellt [10, 11].

Experimenteller Teil

$\text{Cu}(\text{IMDH})_2\text{Ac}_2$ wurde aus einer Lösung von Kupfer(II)-Acetat und Imidazol in *n*-Butanol erhalten [4]. Das zu Vergleichszwecken benutzte $\text{Cu}(\text{IMDH})_4\text{I}_2$ wurde durch Zugabe von KI zu einer ethanolanischen Kupfer(II)-Acetat-Lösung, welche einen geringen Imidazol-Überschuß enthält, und vorsichtigem Eindampfen derselben, erhalten [12].

Das Festkörper-Reflexionsspektrum wurde mit einem Beckman Acta-IV-Spektrometer aufgenommen; MgO diente als Standard.

Die Elektronenabsorptionsspektren wurden mit einem Shimadzu UV-600-Spektrophotometer erhalten.

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin Elmer 580-B-Spektrophotometer an KBr-Preßlingen der feingepulverten Proben gemessen.

Dank

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung des CONICET durchgeführt.

Literatur

- [1] Tamura H., Imai H., Kuwahara I., Sugiura Y. (1987) *J. Am. Chem. Soc.* **109**: 6870
- [2] Baran E. J. (1985) *Acta Farm. Bonaerense* **4**: 125
- [3] Ferrer E. G., Baran E. J., Apella M. C. (1989) VI^o Congreso Argentino de Fisicoquímica, Termas de Rio Hondo
- [4] Henriksson H. A. (1977) *Acta Crystallogr.* **B33**: 1947
- [5] Lever A. B. P. (1984) *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2nd Edn. Elsevier, Amsterdam
- [6] Hathaway B. J., Tomlinson A. A. G. (1970) *Coord. Chem. Rev.* **5**: 1
- [7] Hathaway B. J. (1972) *J. Chem. Soc. Dalton Transact.*: 1196

- [8] Drolet D. P., Manuta D. M., Lees A. J., Katnani A. D., Coyle G. J. (1988) *Inorg. Chim. Acta* **146**: 173
- [9] Nakamoto K. (1978) *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3rd Edn. Wiley, New York
- [10] Baran E. J. (1984) *Química Bio-Inorgánica*. Ediciones FABA, La Plata
- [11] Sigel H. (ed.) (1981) *Metal Ions in Biological Systems*, Vols. 12 and 13. Dekker, New York-Basel
- [12] Akhtar F., Goodgame D. M. L., Goodgame M., Rayner-Canham G. W., Skapski A. C. (1968) *Chem. Comm.*: 1389

Eingegangen 18. Juni 1990. Angenommen 30. Juli 1990