

УДК 546.56:547.76:661.631

СПЕЙСЕРИРОВАННЫЙ КОМПЛЕКС МЕДИ(II) НА ОСНОВЕ бис(2-ПИРИДИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ИЛ)БУТАНА И 1-АМИНОЭТАН-1,1-ДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2019 г. В. Ф. Шульгин¹, * Н. С. Певзнер¹, М. А. Кискин², Е. А. Уголкина², В. В. Минин²

¹Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, г. Симферополь, Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

*e-mail: shulvic@gmail.com

Поступила в редакцию 13.05.2019 г.

После доработки 23.05.2019 г.

Принята к публикации 03.06.2019 г.

В результате реакции CuSO_4 с бис(2-пиридил-1,2,4-триазол-3-ил)бутаном (H_2L) и 1-аминоэтан-1,1-дифосфоновой кислотой (H_4AEDP) получен новый комплекс состава $[\text{Cu}_4\text{L}_2(\text{H}_2\text{AEDP})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 34\text{H}_2\text{O}$, структура которого установлена методом РСА (CIF file CCDC № 1913117). Комплекс имеет строение спейсерированного димера, в котором две димерные субъединицы, организованные с участием дианионов дифосфоновой кислоты, связаны между собой за счет двух дважды депротонированных бис(пиридил)триазолов. Мостиковый дифосфонат-анион находится в форме цвиттер-иона, бис(триазолил)бутан координирован через атомы азота пиридильного фрагмента и депротонированного триазольного кольца. Анализ спектра ЭПР поликристаллического образца указывает на слабые обменные взаимодействия в димерных фрагментах.

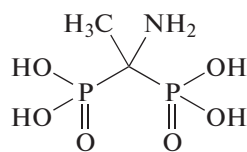
Ключевые слова: медь(II), спейсерированный 1,2,4-триазол, рентгеноструктурный анализ, спектроскопия ЭПР

DOI: 10.1134/S0132344X19100074

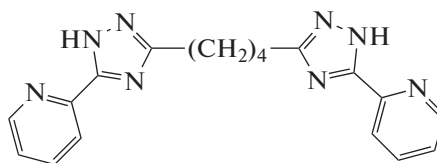
Известно, что дифосфонатные лиганды способны реализовывать различные способы связывания с катионами металлов, что в сочетании с разнообразием геометрии координационных полиэдров создает предпосылки для синтеза координационных соединений с оригинальными молекулярными и супрамолекулярными структурами [1–5]. Большинство дифосфонатов имеют слоистое кристаллическое строение с различной топологией слоев и расположением органических радикалов в межслоевых пространствах. Введение дополнительных функциональных групп и органических экстралигандов создает дополнительные возможности для управления архитектурой кристаллов и конструирования необычных

малоразмерных кластеров [6, 7]. В то же время спейсерированные 2-пиридил-1,2,4-триазолы — удобные матрицы для сборки координационных соединений различной ядерности и топологии [8–10]. Можно предположить, что использование возможностей лигандов двух типов позволит конструировать новые комплексы, в которых полиядерные фрагменты будут связаны дополнительными органическими мостиками.

Цель настоящей работы — изучение взаимодействия сульфата меди(II) с 1-аминоэтан-1,1-дифосфоновой кислотой (H_4AEDP) и бис(2-пиридил-1,2,4-триазол-3-ил)бутаном (H_2L).



H_4AEDP



H_2L

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали бис(2-пиридил-1,2,4-триазол-3-ил)бутан и 1-аминоэтан-1,1-дифосфоновую кислоту, полученных по методикам, описанным в [11, 12], а также дистиллированную воду и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (“х. ч.”).

Синтез $[\text{Cu}_4\text{L}_2(\text{H}_2\text{AEDP})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 34\text{H}_2\text{O}$ (I). К суспензии, содержащей 0.519 г H_2L в 30 мл воды, добавляли 0.615 г (3 ммоль) H_4AEDP и перемешивали при температуре 70–80°C в течение 20 мин до полного растворения реагентов. К полученному раствору добавляли раствор 3 ммоль CuSO_4 в 5 мл воды и охлаждали при перемешивании, после медленно по каплям добавляли 6 мл 1 М раствора гидроксида натрия до pH 6–7. Полученный раствор голубого цвета отфильтровывали и выдерживали несколько суток при комнатной температуре. Выделившиеся синие кристаллы отделяли от маточного раствора фильтрованием и высушивали между листами фильтровальной бумаги. Выход составил 0.56 г (38% в расчете на H_2L). По данным элементного и термического анализа, состав комплекса отвечает формуле $\text{Cu}_4\text{L}_2(\text{H}_2\text{AEDP})_2 \cdot 34\text{H}_2\text{O}$ (I).

| | | |
|--|----------|----------|
| Найдено, %: | C 24.99; | N 12.43. |
| Для $\text{C}_{40}\text{H}_{114}\text{N}_{18}\text{O}_{46}\text{P}_4\text{Cu}_4$ | | |
| вычислено, %: | C 24.49, | N 12.85. |

По данным термогравиметрического (ТГ) анализа удаление молекул воды, входящих в состав комплекса I, происходит в два этапа с потерей 31% массы образца и сопровождается минимумами на кривой ДТ при 120 и 160°C. На воздухе кристаллы быстро разрушаются и переходят в кристаллогидрат состава $\text{Cu}_4\text{L}_2(\text{H}_2\text{AEDP})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (II). Дегидратация комплекса II начинается при 120°C и сопровождается минимумами на кривой ДТ при 125 и 180°C.

| | | |
|--|----------|----------|
| Найдено, %: | C 28.46; | N 14.61. |
| Для $\text{C}_{40}\text{H}_{66}\text{N}_{18}\text{O}_{32}\text{PCu}_4$ | | |
| вычислено, %: | C 28.11; | N 14.75. |

В ИК-спектрах поглощения комплекса II, наряду с полосами поглощения спейсерированного 2-пиридил-1,2,4-триазола (1615, 1600, 1565, 1508, 1482, 1455, 1403, 1350, 1285 cm^{-1}), наблюдаются широкие полосы с максимумами поглощения при 1139, 1093, 1062, 1005 и 923 cm^{-1} , обусловленные валентными колебаниями связей фосфор–кислород [13]. В области 3500–3000 cm^{-1} наблюдается широкая огибающая, включающая полосы валентных колебаний воды и групп $-\text{NH}_3^+$, деформационные колебания которых наблюдаются в виде слабой полосы с максимумом при 1645 cm^{-1} .

РСА монокристаллов I проведен при температуре 100 К на дифрактометре Bruker Smart APEX II, оборудованном CCD-детектором и источником монохроматического излучения (MoK_α -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) с использованием стандартной процедуры [14]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена в полноматричном анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Расчеты проведены с использованием программы SHELXL2014 [15]. Атомы водорода генерированы геометрически и уточнены в модели жесткого тела. Вследствие разупорядоченности части сольватных молекул воды, рентгеноструктурные данные скорректированы с помощью процедуры Squeeze программы PLATON [16].

Кристаллографические параметры и детали уточнения структур для I: $\text{C}_{40}\text{H}_{114}\text{Cu}_4\text{N}_{18}\text{O}_{46}\text{P}_4$, $M = 1961.53$, размер кристалла $0.15 \times 0.05 \times 0.05 \text{ мм}$, синие кристаллы, $T = 100(2) \text{ К}$, триклинная сингония, пр. гр. $P\bar{1}$, $a = 12.2506(7)$, $b = 13.5754(6)$, $c = 14.9293(7) \text{ \AA}$, $\alpha = 74.903(2)^\circ$, $\beta = 68.189(2)^\circ$, $\gamma = 71.066(2)^\circ$, $V = 2152.54(19) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, $\rho = 1.513 \text{ г/см}^3$, $\mu = 1.149 \text{ мм}^{-1}$, $\theta = 1.98^\circ - 26.39^\circ$, $-15 \leq h \leq 15$, $-16 \leq k \leq 16$, $-18 \leq l \leq 16$; всего 20023 отражений, независимых 8757, отражений с $I \geq 2\sigma(I)$ 6429, $R_{\text{int}} = 0.041$, $T_{\text{min}}/T_{\text{max}} = 0.846/0.945$, $S = 1.04$, $R_1 = 0.100$, $wR_2 = 0.223$ (для всех данных), $R_1 = 0.075$, $wR_2 = 0.203$ (для $I \geq 2\sigma(I)$), $\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}} = -1.040/2.546 e \text{ \AA}^{-3}$.

Координаты атомов и другие параметры структуры I депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 1913117); deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Элементный анализ выполняли на автоматическом анализаторе EURO Vector 3000A. Термограммы изучали на термическом анализаторе Термоскан-2. ИК-спектры записывали на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием Spectrum Two, снабженном приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (Perkin Elmer).

Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре Spinscan X (ADANI). Параметры спинового гамильтониана (СГ) находили методом наилучшего приближения между экспериментальным и теоретическим спектром. Теоретический спектр строили способом, описанным в [17]. В качестве функции формы линии использовали сумму функций Лоренца и Гаусса [18]. В ходе минимизации варьировали значения g -фактора, параметры ширины и формы линий, а также параметры тензора тонкого взаимодействия.

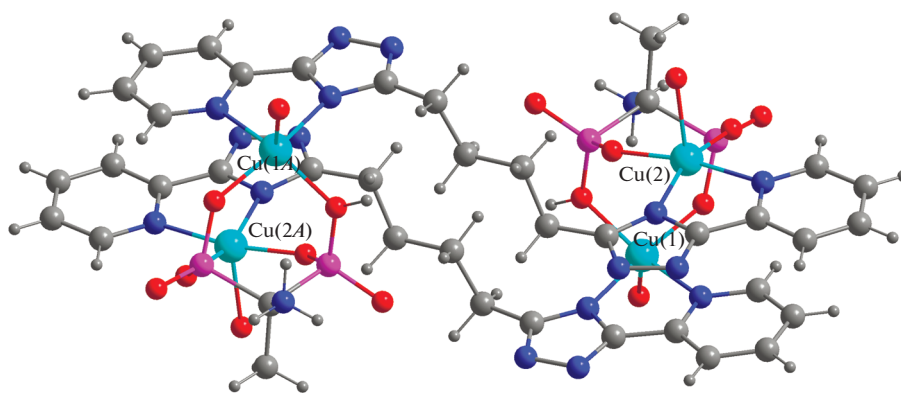


Рис. 1. Молекулярное строение комплекса I.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате реакции H_2L , H_4AEDP и $CuSO_4$ (в соотношении 1 : 2 : 2) в воде при добавлении раствора $NaOH$ до pH 6–7 были выделены кристаллы комплекса состава $Cu_4L_2(H_2AEDP)_2 \cdot 34H_2O$ (I) (сольватный состав определен на основании данных элементного анализа и данных ТГ анализа). Структура I была установлена методом РСА. Показано, что комплекс кристаллизуется в виде кристаллогидрата с 30 молекулами воды и представляет собой тетраядерную centrosymmetricкую молекулу (рис. 1). В полиядерном комплексе можно выделить два биядерных фрагмента $\{Cu_2(H_2AEDP)(H_2O)_2\}$ ($Cu(1) \cdots Cu(2)$ 3.60(1) Å), связанных между собой парой мостиковых анионов H_2AEDP^{2-} , центр инверсии располагается между этим димерами ($Cu(1) \cdots Cu(2a)$ 9.69(1) Å).

Каждый фосфонатный фрагмент аниона H_2AEDP^{2-} образует с двумя катионами меди(II) шестичленные хелатные циклы в конформации, приближенной к форме “кресло” (рис. 2). Одна фосфонатная группа связывает катионы меди(II) за счет двух атомов O депротонированных гидроксильных групп. Второй фосфонатный фрагмент депротонирован частично и одна гидроксильная группа связана с катионом меди(II) в протонированном состоянии. Связь медь–протонированный кислород (1.970(4) Å) несколько удлинена по сравнению со связями катионов меди(II) с атомами кислорода депротонированных фосфорильных групп (1.936(4)–1.951(4) Å). Один протон переходит к аминогруппе, в результате чего бифосфонатный лиганд принимает цвиттер-ионное строение и суммарный заряд –2.

Компенсация остаточного положительного заряда катиона меди происходит за счет отщепления атома водорода от NH-группы триазольного кольца, в результате чего *bis*-триазольный лиганд выступает в качестве дианиона, координируясь к двум катионам меди(II) двумя димерами атомами азота пиридинского фрагмента и триазолат-ани-

она. При этом связи $Cu(II)$ с триазолатным фрагментом (2.003(5)–2.009(5) Å) несколько короче по сравнению со связями с атомами азота пиридинского фрагмента (2.056(4)–2.059(4) Å). Связи азот–углерод в пределах триазолат-анионов выравнены (1.318(5) и 1.313(5) Å для N(3) и N(4); 1.338(5) и 1.354(5) Å для N(2)), что свидетельствует о делокализации отрицательного заряда в пределах триазольного кольца. Длины связей и валентные углы в пределах лигандов имеют величины, близкие к обычным [19].

Геометрия координационного полиэдра катиона меди отвечает слегка искаженной тетрагональной пирамиде с параметром Эдисона $\tau \approx 0.15$ [20]. Основание пирамиды образовано двумя атомами кислорода бинуклеирующего дифосфонат-аниона и двумя атомами азота спейсерированного *bis*(2-пиридил-1,2,4-триазола). Вершина пирами-

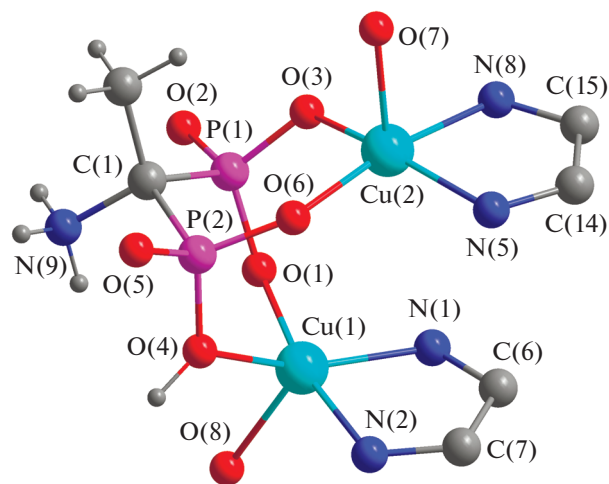


Рис. 2. Димерный фрагмент комплекса I. Длины связей в пределах координационных полиэдров: $Cu(1)-O(1)$ 1.939(4), $Cu(1)-O(4)$ 1.970(4), $Cu(1)-N(2)$ 2.002(5), $Cu(1)-N(1)$ 2.056(5), $Cu(1)-O(8)$ 2.212(5), $Cu(2)-O(3)$ 1.936(4), $Cu(2)-O(6)$ 1.951(4), $Cu(2)-N(5)$ 2.009(5), $Cu(2)-N(8)$ 2.058(5), $Cu(2)-O(7)$ 2.204(4) Å.

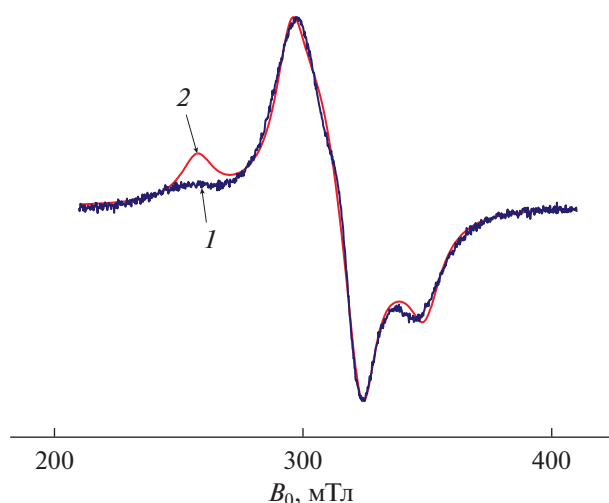


Рис. 3. Спектр ЭПР соединения II (твердый образец) при 300 К: эксперимент (1), симуляция (2).

ды занята координированной молекулой воды, атом кислорода которой расположен на расстоянии 2.213(4) или 2.205(4) Å от атома Cu(1) или Cu(2) соответственно. Катион меди(II) выходит из основания пирамиды, его отклонение от среднеквадратичной плоскости N_2O_2 составляет 0.286 и 0.204 Å для Cu(1) или Cu(2) соответственно.

Гидратные молекулы воды заполняют полости кристаллической решетки и участвуют в образовании сложной системы водородных связей с участием аммонийных и гетероциклических атомов азота ($N \cdots O$ 2.76–3.17 Å), а также атомов кислорода фосфорильных групп ($O \cdots O$ 2.66–2.93 Å) и координированных молекул воды ($O \cdots O$ 2.71–2.85 Å).

Спектр ЭПР частично дегидратированного комплекса I (соединение II – $Cu_4L_2(H_2AEDP)_2 \cdot 20H_2O$) был записан для твердого образца при 77 и 300 К (рис. 3). Симуляция спектров проведена с помощью спинового гамильтониана (1) с тонкой структурой для спина $S = 1$.

$$\hat{H} = \beta(g_x S_x H_x + g_y S_y H_y + g_z S_z H_z) + D(S_z^2 - S(S+1)/3) + E(S_x^2 - S_y^2), \quad (1)$$

где S_x, S_y, S_z – проекции полного спина на оси x, y, z соответственно; D, E – компоненты тензора тонкого взаимодействия, g_x, g_y, g_z – компоненты g -тензора; H – приложенное магнитное поле. Рассчитанные параметры СГ: $g_z = 2.316, g_x = 2.081, g_y = 2.085, D = 0.0355 \text{ см}^{-1}, E = 0.0054 \text{ см}^{-1}$.

Несмотря на наличие димерных фрагментов, сигнал запрещенного перехода в области слабого поля [17] не наблюдается, что указывает на реализацию слабых обменных взаимодействий между катионами меди(II).

Таким образом, показано, что использование дианиона 1-аминоэтан-1,1-дифосфоновой кислоты, способствующего формированию полиядерных структур, в присутствии дитопного спейсированного бис(2-пиридил-1,2,4-триазолил)бутана в реакции с ионами меди(II) приводит к образованию димерных фрагментов, связанных между собой двумя алифатическими спейсерами.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

РСА выполнен на оборудовании ЦКП ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа по исследованию комплексных соединений выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований и при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 18-13-00024).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Maeda K. // Microporous Mesoporous Mater. 2004. V. 73. P. 47.
2. Matczak-Jon E., Videnova-Adrabsinska V. // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. P. 2458.
3. Fu R., Hu S., Wu. X. // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. P. 6197.
4. Mao J.-G. // Coord. Chem. Rev. 2007. V. 251. P. 1493.
5. Bao S.-S., Zheng L.-M. // Coord. Chem. Rev. 2016. V. 316. P. 63.
6. Pan L., Yuan Y., Xiao Y. et al. // J. Mol. Struct. 2008. V. 892. P. 272.
7. Bouhsina S., Buglyo P., AbiAad E. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2004. V. 357. P. 305.
8. Klingele M.H., Brooker S. // Coord. Chem. Rev. 2003. V. 241. P. 119.
9. Гусев А.Н., Шульгин В.Ф., Кускин М.А. // Журн. структур. химии. 2019. Т. 60. № 3. С. 353.
10. Gusev A.N., Shul'gin V.F., Ryush I.O. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. № 3. P. 704.
11. Gusev A.N., Shul'gin V.F., Meshkova S.B. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2012. V. 387. P.321.
12. Кабак Л.В., Кузьмина Н.Е., Худенко А.В. и др. // Журн. общ. химии. 2006. Т. 76. № 10. С. 1745.
13. Pan Ling-ling, Yuan Yi-xuan, Xiao Y. et al. // J. Mol. Struct. 2008. V. 892. P. 272.
14. SMART (control) and SAINT (integration) Software. Version 5.0. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1997.
15. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. № 1. P. 112.
16. Spek A.L. // Acta Crystallogr. D. 2009. V. 65. № 2. P. 148.
17. Ракитин Ю.В., Ларин Г.М., Минин В.В. Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений. М.: Наука, 1993. 339 с.
18. Лебедев Я.С., Муромцев В.И. ЭПР и релаксация стабилизированных радикалов. М.: Химия, 1972. С. 25.
19. Allen F.H., Kennard O., Watson D.G. et al. // Perkin Trans. 2. 1987. V. 12. P. 1.
20. Addison A.W., Rao T.N. // Dalton Trans. 1984. P. 1349.