

УДК 548.3:546.733;548.73

## СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВЫХ КОМПЛЕКСОВ Cu(II) И Co(II) С 2-БЕНЗОИЛПИРИДИНОМ

© 2019 г. А. А. Витиу<sup>1,2</sup>, Э. Б. Коропчану<sup>2,3</sup>, П. Н. Боурош<sup>1, \*</sup>

<sup>1</sup>Институт прикладной физики, Кишинев, Республика Молдова

<sup>2</sup>Институт химии, Кишинев, Республика Молдова

<sup>3</sup>Тираспольский государственный университет, Кишинев, Республика Молдова

\*e-mail: bourosh.xray@phys.asm.md

Поступила в редакцию 10.04.2019 г.

После доработки 28.05.2019 г.

Принята к публикации 03.06.2019 г.

По реакции 2-бензоилпиридина (Bzpy) с солями меди(II) и кобальта(II) получены два новых моноядерных комплексных соединения  $[\text{Cu}(\text{Bzpy})_2(\text{Cl})_2]$  (I) и  $[\text{Co}(\text{Bzpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$  (II). Методом РСА (CIF files CCDC № 1908081 (I), 1908080 (II)) установлено, что комплекс I молекулярный, II – ионного типа. В обоих комплексах к атомам комплексообразователя координируются два нейтральных бидентатно-хелатных N,O-лиганда Bzpy. Дополняют до октаэдрических координационные полиэдры в I анионы  $\text{Cl}^-$ , в II – молекулы воды. Анионы  $[\text{BF}_4]^-$  в II, компенсирующие положительный заряд комплексных катионов, связаны с ними, помимо электростатических взаимодействий, межмолекулярными водородными связями  $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{F}$ .

**Ключевые слова:** комплексные соединения, Cu(II), Co(II), 2-бензоилпиридин, РСА

**DOI:** 10.1134/S0132344X19110112

В поисках селективных реагентов для экстракции ионов переходных металлов, изучая влияние различных заместителей на координационные свойства пиридинкарбоновых кислот и стереохимию полученных комплексов, была получена информация о координационной геометрии комплексов, образованных ионами переходных металлов первого ряда с 2-бензоилпиридином (2-Bzpy), основанная на спектроскопических данных. Далее комплексные соединения переходных металлов первого ряда с пиридином и их производными были очень интенсивно изучены методом РСА [1]. 2-Bzpy является хорошим хелатирующим лигандом, в котором ацильный заместитель в положении 2 пиридинового кольца увеличивает возможности способа связывания с ионами металлов. Способ координации 2-Bzpy к центральному атому зависит как от используемого иона металла, так и от анионов и растворителей. Структурные исследования показали, что более распространенным способом является бидентатно-хелатный, в котором карбонильный кислород координируется к центральному иону металла вместе с азотом пиридинового фрагмента, образуя пятичленный металлоцикл, как в [2–7], и лишь в трех случаях найден монодентатный способ, при котором для координирования используется только атом азота [8–10]. В результате использования N,O-

координированного лиганда 2-Bzpy были получены как моно- [3, 4, 6, 7, 11–13] и биядерные [2, 5, 13–16], так полиядерные комплексы [5, 16–18], включая координационные полимеры [12, 19–21]. Однако все полиядерные соединения получены с вовлечением дополнительных лигандов, при этом комплексы Cu(II) с Bzpy изучены в большей степени, комплексы Co(II) мало изучены [7, 17, 18, 22, 23].

В настоящей работе представлены два новых моноядерных комплексных соединения, полученные при реакции Bzpy с солями меди(II) и кобальта(II): молекулярный комплекс Cu(II) и комплекс Co(II) ионного типа –  $[\text{Cu}(\text{Bzpy})_2(\text{Cl})_2]$  (I) и  $[\text{Co}(\text{Bzpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$  (II). При этом, в [1] обнаружено соединение Cu(II) того же состава  $[\text{Cu}(\text{Bzpy})_2(\text{Cl})_2]$  [3], которое является полиморфом соединения I.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза использовали коммерческие химические соединения, в том числе растворители, без предварительной очистки.

**Синтез I.** К Bzpy (0.18 г, 1 ммоль),  $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0.36 г, 1 ммоль) добавляли воду (3 мл), метанол (3 мл), диметилформамид (0.5 мл), герметизировали в реакторе ( $V = 8$  мл) с футеровкой из тефлона

и нагревали в автоклаве при 120°C в течение 72 ч. Затем автоклав медленно охлаждали до комнатной температуры. Кристаллы растворимы в метаноле, этаноле, ДМФ и нерастворимы в эфире. Выход 21%.

Найдено, %: C 57.55; H 3.63; N 5.59.

Для  $C_{24}H_{18}N_2O_2Cl_2Cu$

вычислено, %: C 56.48; H 3.02; N 4.98.

ИК ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3274 ср, 3061 с, 2988 ср, 1659 с, 1580 с, 1445 ср, 1316 с, 1175 сл, 946 ср, 823 с, 780 сл, 758 с, 656 ср.

**Синтез II.** Vzpy (0.18 г, 1 ммоль),  $Co(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$  (0.36 г, 1 ммоль), воду (3 мл), метанол (3 мл), диметилформамид (0.5 мл) герметизировали в 8 мл реакторе с футеровкой из тефлона и нагревали в автоклаве при 120°C в течение 48 ч. Затем автоклав медленно охлаждали до комнатной температуры. Кристаллы растворимы в метаноле, этаноле, ДМФ и нерастворимы в эфире. Выход 25%.

Найдено, %: C 45.40; H 3.49; N 4.41.

Для  $C_{24}H_{22}B_2N_2O_4F_8Co$

вычислено, %: C 45.01; H 3.07; N 4.02.

ИК ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3380 ср, 2935 с, 2924 ср, 1659 с, 1555 с, 1448 ср, 1370 с, 1080 сл, 943 ср, 761 сл, 660 с, 524 сл.

ИК-спектры снимали на спектрометре FT-IR Perkin-Elmer Spectrum 100 в вазелиновом масле в области 4000–400  $cm^{-1}$  и АТР в области 4000–650  $cm^{-1}$ .

**РСА** кристаллов I и II проведен на дифрактометре Xcalibur E с детектором CCD при комнатной температуре ( $MoK_{\alpha}$ -излучение). Параметры элементарной ячейки уточнены по всему массиву, остальные экспериментальные данные получены, используя комплекс программ CrysAlis Oxford Diffraction [24]. Структура определена прямыми методами, координаты неводородных атомов уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном варианте (SHELX-97) [25]. Позиции атомов водорода, связанных с углеродом или кислородом, определены геометрически и уточнены изотропно в модели жесткого тела ( $B_H = 1.2U_X$  или  $1.5U_X$  ( $X = C, O$ )). Основные характеристики эксперимента, решения и уточнения структуры I и II приведены в табл. 1, основные межатомные расстояния и валентные углы — в табл. 2.

Позиции и тепловые параметры для I и II депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 1908081 и 1908080 соответственно; [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) или [deposit@ccdc.ca.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.ca.ac.uk)).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом ИК-спектроскопии в диапазоне 4000–400  $cm^{-1}$  определяется молекула 2-Vzpy как некоординированная, так и в комплексах. Полоса при 1659–1580  $cm^{-1}$  спектра, характерная для карбонильной группы  $\nu(C=O)$ , указывает на координацию лиганда 2-Vzpy к центральному иону металла карбонильным кислородом. Полоса при 1592–1570  $cm^{-1}$  соответствует вибрации  $\nu_{as}(C=N)$ , а 1285–1287  $cm^{-1}$  —  $\nu_s(C=N)$  пиридиновой группы и подтверждает координацию атома азота пиридинового фрагмента лиганда к ионам металла. В области 3274–3380  $cm^{-1}$  комплекс II проявляет широкую полосу средней интенсивности, что можно объяснить колебаниями растяжения групп OH молекул воды. В комплексе II расположение ионов  $[BF_4]^-$  во внешней сфере комплексов подтверждается присутствием полос при 1084  $\nu_{as}(BF_4)$ , 761  $\nu_s(BF_4)$ , 524  $cm^{-1}$   $\delta(F-B-F)$ .

В результате РСА установлено, что комплекс I молекулярный, а II — ионного типа.

Молекулярная структура centrosymmetricного комплекса I приведена на рис. 1а. В комплексе меди(II) центральный атом металла имеет октаэдрическое окружение. Два органических нейтральных лиганда Vzpy координированы бидентатно-хелатным способом через два N,O-донорных атома с образованием двух пятичленных металлоциклов и расположены в экваториальной плоскости полиэдра. На аксиальных координатах октаэдра расположены два атома Cl. Координационный полиэдр Cu(II) сформирован набором донорных атомов NOCl. Значения межатомных расстояний Co–N, Co–N и Co–Cl равны 1.977(2), 2.457(1) и 2.3184(8) Å соответственно. Подобное найдено в полиморфном комплексе Cu(II) в [3], кристаллизующемся в моноклинной пр. гр. C2/c, заметно отличающемся и межатомные расстояния Co–N, Co–N и Co–Cl, равные 2.006, 2.495 и 2.281 Å соответственно.

Анализ упаковки молекулярных комплексов I указывает на существование лишь слабых межмолекулярных водородных связей  $C-H \cdots Cl$  ( $C(2) \cdots Cl(1)$  ( $x+1, y, z$ ) 3.703,  $C(3) \cdots Cl(1)$  ( $-x+2, -y, -z+2$ ) 3.535 Å) и  $\pi \cdots \pi$  межмолекулярных взаимодействий между гетероароматическими циклами (центроид $\cdots$ центроид 3.734 Å), что диктует формирование цепочек, связанных в кристалле в слои (рис. 2).

Соединение ионного типа II образовано комплексным катионом  $[Co(Bzpy)_2(H_2O)_2]^+$  и анионами  $[BF_4]^-$  (рис. 1б). Октаэдрический координационный полиэдр атома Co(II) сформирован набором донорных атомов  $N_2O_2$  двух лигандов Bzpy, координированных таким же способом, как и в I, с образованием двух пентаметаллоциклов, распо-

**Таблица 1.** Кристаллографические данные и характеристики эксперимента для структуры I и II

| Параметр                                                           | Значение                                                             |                                                                        |
|--------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
|                                                                    | I                                                                    | II                                                                     |
| <i>M</i>                                                           | 500.84                                                               | 634.99                                                                 |
| Сингония                                                           | Триклинная                                                           | Моноклинная                                                            |
| Пр. гр.                                                            | $P\bar{1}$                                                           | $P2_1/n$                                                               |
| <i>a</i> , Å                                                       | 7.3015(7)                                                            | 9.0790(5)                                                              |
| <i>b</i> , Å                                                       | 8.2013(8)                                                            | 11.6909(5)                                                             |
| <i>c</i> , Å                                                       | 10.8395(11)                                                          | 12.8702(5)                                                             |
| $\alpha$ , град                                                    | 107.777(9)                                                           | 90                                                                     |
| $\beta$ , град                                                     | 95.380(8)                                                            | 92.493(5)                                                              |
| $\gamma$ , град                                                    | 113.191(9)                                                           | 90                                                                     |
| <i>V</i> , Å <sup>3</sup>                                          | 550.91(9)                                                            | 1364.77(10)                                                            |
| <i>Z</i>                                                           | 1                                                                    | 2                                                                      |
| $\rho$ (выч.), г/см <sup>3</sup>                                   | 1.510                                                                | 1.545                                                                  |
| $\mu$ , мм <sup>-1</sup>                                           | 1.257                                                                | 0.717                                                                  |
| <i>F</i> (000)                                                     | 255                                                                  | 642                                                                    |
| Размеры кристалла, мм                                              | 0.22 × 0.21 × 0.18                                                   | 0.36 × 0.34 × 0.12                                                     |
| Область $\theta$ , град                                            | 2.91–25.03                                                           | 3.17–25.03                                                             |
| Интервалы индексов отражений                                       | $-7 \leq h \leq 8$ ,<br>$-9 \leq k \leq 8$ ,<br>$-12 \leq l \leq 12$ | $-6 \leq h \leq 10$ ,<br>$-13 \leq k \leq 9$ ,<br>$-13 \leq l \leq 15$ |
| Число измеренных/независимых рефлексов ( <i>R</i> <sub>int</sub> ) | 2910/1943 (0.0210)                                                   | 4450/2399 (0.0224)                                                     |
| Заполнение, %                                                      | 99.7                                                                 | 99.3                                                                   |
| Число рефлексов с $I > 2\sigma(I)$                                 | 1677                                                                 | 1717                                                                   |
| Число уточняемых параметров                                        | 142                                                                  | 187                                                                    |
| GOOF                                                               | 1.004                                                                | 1.006                                                                  |
| <i>R</i> факторы ( $I > 2\sigma(I)$ )                              | $R_1 = 0.0363$ , $wR_2 = 0.0910$                                     | $R_1 = 0.0920$ , $wR_2 = 0.2952$                                       |
| <i>R</i> факторы (по всему массиву)                                | $R_1 = 0.0440$ , $wR_2 = 0.0980$                                     | $R_1 = 0.1171$ , $wR_2 = 0.3287$                                       |
| $\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$ , $e \text{ Å}^{-3}$         | 0.437/–0.328                                                         | 0.795/–0.549                                                           |

**Таблица 2.** Межатомные расстояния и валентные углы в координационных полиэдрах Cu(II) и Co(III) в I и II

| Связь       | <i>d</i> , Å | Угол           | $\omega$ , град |
|-------------|--------------|----------------|-----------------|
| I           |              |                |                 |
| Cu(1)–N(1)  | 1.977(2)     | N(1)Cu(1)O(1)  | 73.7(8)         |
| Cu(1)–O(1)  | 2.4572(6)    | N(1)Cu(1)Cl(1) | 90.94(7)        |
| Cu(1)–Cl(1) | 2.3184(8)    | O(1)Cu(1)Cl(1) | 94.2(7)         |
| II          |              |                |                 |
| Co(1)–N(1)  | 2.072(4)     | N(1)Co(1)O(1)  | 78.3(2)         |
| Co(1)–O(1)  | 2.089(4)     | N(1)Co(1)O(1w) | 89.2(2)         |
| Co(1)–O(1w) | 2.094(4)     | O(1)Co(1)O(1w) | 88.3(2)         |

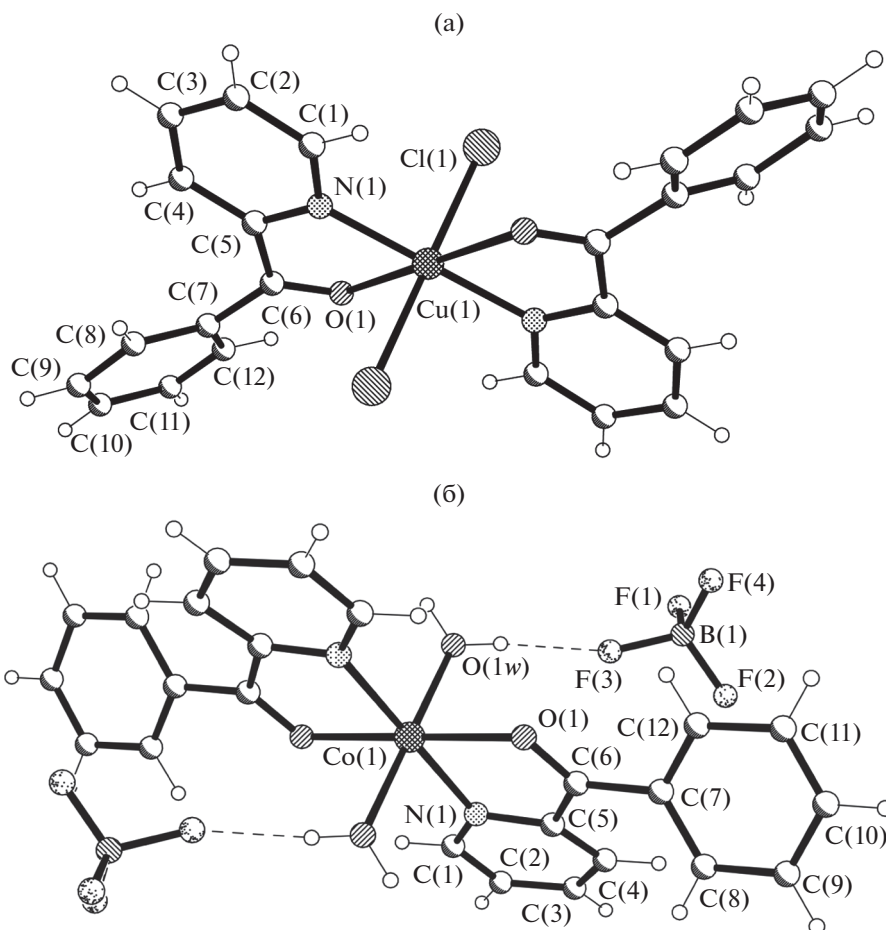


Рис. 1. Молекулярная структура centrosимметричного комплекса I (а) и комплексного катиона в II (б).

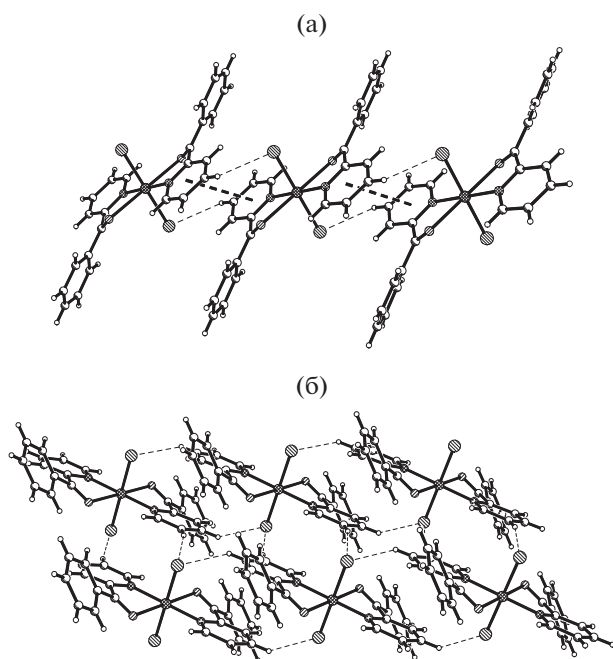


Рис. 2. Формирование цепочки из centrosимметричных комплексов I (а), ассоциация цепочек в слое в I (б).

ложенных в экваториальной плоскости полиэдра, и двух атомов О двух молекул воды на аксиальных координатах. Значения межатомных расстояний Co–N 2.072(4), Co–O 2.089(4) и Co–O(w) 2.094(4) Å немного отличны от найденных в подобном соединении с перхлоратом [7], в котором эти же расстояния равны 2.077, 2.105 и 2.078 Å соответственно.

Комплексный катион содержит координированные молекулы воды, которые вовлечены в межмолекулярные водородные связи в качестве доноров протонов, а в качестве акцепторов вовлечены атомы фтора анионов  $[\text{BF}_4]^-$  (рис. 3). В кристалле комплексные катионы соединены с анионами  $[\text{BF}_4]^-$ , помимо электростатических взаимодействий, в слое межмолекулярными водородными связями O(1w)–H(1)⋯F(3) (O(1w)⋯F 2.692(7), H⋯F 1.88 Å, угол OHF 170°) и O(1w)–H(2)⋯F(2) ( $-x + 1/2, y - 1/2, -z + 3/2$ ) (O(1w)⋯F 2.687(9), H⋯F 1.85 Å, угол OHF 160°). Слои дополнительно стабилизированы слабыми водородными связями C–H⋯F (C(3)⋯F(4) ( $-x + 1/2, y + 1/2, -z + 3/2$ ) 3.408 Å) (рис. 2) и объединены между собой также

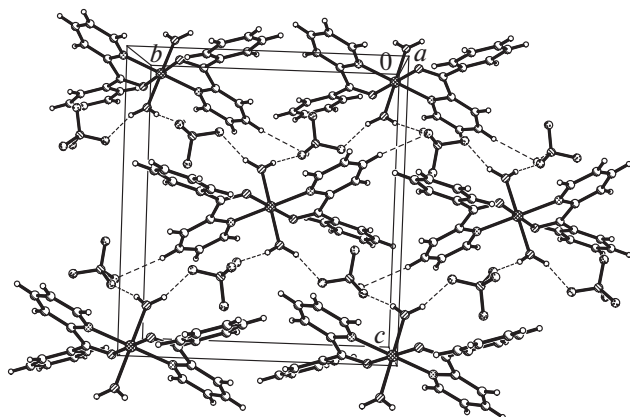


Рис. 3. Формирование слоя из centrosимметричных комплексных катионов и анионов в II.

слабыми взаимодействиями C—H...F (C(1)...F(4) ( $x - 1, y, z$ ) 3.148 Å) (рис. 3).

Таким образом, в результате взаимодействия солей Cu(II) и Co(II) с 2-бензоилпиридином получены два соединения, различных по типу (молекулярный комплекс и соединение ионного типа), в которых органический лиганд координирован N,O-бидентатно-хелатным способом, с образованием пентаметаллоциклов.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Allen F.H. // Acta Crystallogr. B. 2002. V. 58. № 3—1. P. 380.
2. Mak T.C.W., Goher M.A.S. // Inorg. Chim. Acta. 1986. V. 115. P. 17.
3. Malecki J.G., Machura B., Switlicka A., Kusz J. // Polyhedron. 2011. V. 30. P. 410.
4. Kriza A., Tatucu M., Maxim C., Rau I. // Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano-Met. Chem. 2009. V. 39. P. 419.
5. Milios C.J., Stamatatos T.C., Kyritsis P. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2004. № 14. P. 2885.
6. Hsueh M.-L., Yang Ch.-H. // Acta Crystallogr. E. 2009. V. 65. P. m269.
7. Li Ya-M., Zhao X.-W. // Acta Crystallogr. E. 2007. V. 63. P. m1589.
8. Li Y., Jin L. // J. Cluster Sci. 2011. V. 22. P. 41.
9. Malecki J.G., Maron A. // Transition Met. Chem. 2011. V. 36. P. 297.
10. Kovala-Demertzi D., Michaelides A., Aubry A. // Inorg. Chim. Acta. 1992. V. 194. P. 189.
11. Schneider A., Vahrenkamp H. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2003. V. 629. P. 2122.
12. Machura B., Nawrot I., Michalik K., Drzazga Z. // Polyhedron. 2011. V. 30. P. 2294.
13. Sudbrake C., Vahrenkamp H. // Inorg. Chim. Acta. 2001. V. 318. P. 23.
14. Goher M.A.S., Abdou A.E.H., Yip W.-H., Mak T.C.W. // Polyhedron. 1993. V. 12. P. 2981.
15. Patel R.N., Singh Y.P., Singh Y. et al. // RSC Advances. 2017. V. 6. P. 107379.
16. Kitos A.A., Efthymiou C.G., Manos M.J. et al. // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 1063.
17. Zhang Y.-Z., Gao S., Sato O. // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 480.
18. Zhang Yu.-Z., Wernsdorfer W., Pan F. et al. // Chem. Commun. 2006. P. 3302.
19. Abu-Youssef M.A.M., Escuer A., Gatteschi D. et al. // Inorg. Chem. 1999. V. 38. P. 5716.
20. Goher M.A.S., Mak T.C.W. // Inorg. Chim. Acta. 1985. V. 99. P. 223.
21. Kriza A., Tatucu M. // J. Coord. Chem. 2011. V. 64. P. 195.
22. Ghosh T., Chattopadhyay T., Das S. et al. // Cryst. Growth Des. 2011. V. 11. P. 3198.
23. Beck R., Florke U., Klein H.-F. // Inorg. Chim. Acta. 2009. V. 362. P. 1984.
24. CrysAlis RED. Version 1.171.34.76. 2003.
25. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. № 1. P. 112.