

УДК 546.7

РЕАКЦИИ PhenCuX_2 ($\text{X} = \text{OOCMe}, \text{O}_3\text{SCF}_3$) С 3,5-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛОМ: ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АНИОНА НА СОСТАВ И СТРОЕНИЕ ОБРАЗУЮЩИХСЯ КОМПЛЕКСОВ

© 2020 г. М. А. Уварова¹, С. Е. Нефедов¹, *

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

*e-mail: snef@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 27.09.2019 г.

После доработки 29.09.2019 г.

Принята к публикации 30.09.2019 г.

Обнаружено, что реакция водного ацетата меди(II) с фенантролином (Phen) приводит к образованию комплекса $\text{PhenCu}(\text{OOCMe})_2 \cdot 2\text{MeCN}$ (I), перекристаллизация которого из хлористого метилена дает монокристаллы мономера $\text{PhenCu}(\text{OOCMe})_2 \cdot 1.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (II). При перекристаллизации I из сырого бензола получены монокристаллы комплекса $\text{PhenCu}(\text{OOCMe})_2(\text{OH}_2) \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_6 \cdot 0.5\text{MeCN}$ (III), содержащего координированную молекулу воды. При реакции I с 3,5-диметилпиразолом (HDmpz) (1 : 2) синтезирован комплекс $\text{PhenCu}(\text{OOCMe})_2\text{HDmpz} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (IV), в котором молекула пиразола занимает то же координационное место, что и молекула воды в III. При взаимодействии I с трифторметансульфоновой кислотой образуется комплекс $\text{PhenCu}(\text{OH}_2)(\text{NCMe})(\text{Otf})_2$ (V), который также был получен реакцией ацетата меди с HOtf с последующим добавлением 1 моля $\text{Phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Мономер V реагирует с 2 молями HDmpz с образованием $\text{PhenCu}(\text{HDmpz})_2(\text{Otf})_2$ (VI). Соединения I–VI охарактеризованы данными химического анализа, ИК-спектроскопии, а также методом РСА (CCDC № 1948544 (I), 1948541 (II), 1987813 (III), 1948542 (IV), 1948540 (V), 1948543 (VI)). На основании данных РСА обсуждаются особенности геометрии комплексов, а также влияние природы используемого для реакций и кристаллизации растворителя на характер упаковки молекул в кристаллах.

Ключевые слова: ацетат меди, трифлат меди, фенантролин, 3,5-диметилпиразол, синтез, рентгено-структурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X20020061

Природа аниона в комплексах переходных металлов во многом определяет их состав, строение и геометрию. Так карбоксилат-анионы, в зависимости от донорной способности заместителя R могут выступать как концевые, би-, три-, тетра-, пента-мостиковые лиганды, формируя соответствующие комплексы и кластеры [1–3]. Анионы сильной трифторметансульфоновой кислоты чаще всего легко вытесняются во внешнюю сферу даже слабыми донорными молекулами растворителя, например ацетонитрилом, образуя формально катион металла в весьма лабильной лигандной оболочке, что используется для фиксации на металле различных донорных молекул [3]. Поскольку координационные возможности переходных металлов весьма многообразны, часто для их ограничения, например при разрушении кластеров до более мелких частиц, в том числе и мономеров [2, 3], или в катализе [4–8], часть орбиталей сознательно блокируется прочно связанными бидентатными четырехэлектронными донорами, такими как дипиридил или фенантролин, кото-

рые практически всегда, независимо от исследуемых превращений, остаются в составе молекулы. В итоге для фиксации донорной молекулы можно использовать лишь ограниченное число орбиталей комплекса [3].

В то же время гетероциклические пиразолы, содержащие пиридиновый атом азота и NH-пиррольный фрагмент, способный депротонироваться, — удобные соединения для получения биядерных комплексов переходных металлов. Эти соединения часто рассматриваются как структурные аналоги активной части природных металлоферментов, имеющих координационный узел MN_2O_2 , в частности медьсодержащих голубых оксидаз [3, 9–14].

В настоящей работе сообщается о получении и строении фенантролин-ацетата и трифлата меди(II), а также о строении продуктов их реакций с гетероциклическим 3,5-диметилпиразолом (HDmpz).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции по синтезу и выделению комплексов, кроме специально оговоренных случаев, проводили в атмосфере чистого аргона с использованием абсолютированных растворителей.

Синтез $\text{PhenCu}(\text{OOCMe})_2 \cdot 2\text{MeCN}$ (I). К раствору 0.2 г (0.5 ммоль) водного ацетата меди в 10 мл ацетонитрила добавляли 0.2 г (1 ммоль) фенантролина и кипятили в течение 30 мин. Полученный синий раствор оставляли при комнатной температуре на 4 ч. Образовавшиеся голубые кристаллы отделяли от маточного раствора декантацией, промывали последовательно бензолом (5 мл), гексаном (5 мл) и сушили в токе аргона. Выход 0.3 г (68%).

Найдено (порошок), %: C 53.22; H 3.98; N 9.54.

Для $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cu}$

вычислено, %: C 54.11; H 4.54; N 12.62.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3070 сл. ш, 1560 с, 1518 с, 1492 сл, 1428 с, 1382 с, 1331 ср, 1253 сл, 1223 сл, 1107 сл, 1143 сл, 1020 сл, 872 сл, 846 с, 778 сл, 738 сл, 721 с, 674 ср, 659 ср, 622 ср, 515 сл, 429 сл.

Синтез $\text{PhenCu}(\text{OOCMe})_2 \cdot 1.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (II) выполняли перекристаллизацией комплекса I из дихлорметана. Навеску комплекса $\text{PhenCu}(\text{OOCMe})_2 \cdot 2\text{MeCN}$ (0.04 г, 0.1 ммоль) растворяли в 10 мл дихлорметана и перемешивали при нагревании в течение 30 мин. Полученный синий раствор выдерживали при комнатной температуре 2 ч. Образовавшиеся синие кристаллы отделяли от маточного раствора декантацией, промывали гексаном (5 мл) и сушили в токе аргона.

Выход неустойчивого при комнатной температуре монокристаллического продукта 0.13 г (30%).

Найдено (порошок), %: C 51.74; H 3.74; N 6.66.

Для $\text{C}_{35}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_8\text{Cl}_6\text{Cu}_2$

вычислено, %: C 42.96; H 3.50; N 5.73.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3060 сл, 1558 с, 1516 с, 1493 сл, 1427 с, 1383 с, 1334 с, 1253 сл, 1223 сл, 1107 сл, 1013 сл, 873 ср, 846 с, 738 ср, 778 сл, 721 с, 675 ср, 519 сл, 452 сл, 429 ср.

Синтез $\text{PhenCu}(\text{OOCMe})_2(\text{OH}_2) \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_6 \cdot 0.5\text{MeCN}$ (III) выполняли перекристаллизацией комплекса $\text{PhenCu}(\text{OOCMe})_2 \cdot 2\text{MeCN}$ из бензола, содержащего 2–3% воды. Навеску $\text{PhenCu}(\text{OOCMe})_2 \cdot 2\text{MeCN}$ (0.04 г, 0.1 ммоль) растворяли в 5 мл ацетонитрила. К полученному синему раствору добавляли 5 мл сырого бензола и перемешивали при кипячении в течение 30 мин. Полученный зеленый раствор концентрировали путем нагревания в масляной бане при испаре-

нии кипящего растворителя в токе аргона до объема ~5 мл и охлаждали в ней же до комнатной температуры. Образовавшиеся зеленые кристаллы отделяли от маточного раствора декантацией, промывали последовательно холодным бензолом (5 мл), гексаном (5 мл) и сушили в токе аргона.

Найдено, %: C 54.25; H 4.53; N 7.48.

Для $\text{C}_{20}\text{H}_{20.5}\text{N}_{2.5}\text{O}_5\text{Cu}$

вычислено, %: C 54.66; H 4.70; N 7.97.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3207 ср.ш, 3061 сл, 2245 сл, 1573 с, 1515 с, 1493 сл, 1480 сл, 1424 с, 1388 с, 1337 ср, 1330 с, 1243 сл, 1107 сл, 1047 ср, 1015 сл, 908 сл, 872 ср, 846 с, 772 ср, 721 с, 702 с, 620 с, 560 ср, 508 ср, 490 сл, 429 ср.

Синтез $\text{PhenCu}(\text{OOCMe})_2\text{HDmpz} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (IV). К раствору синего цвета $\text{PhenCu}(\text{OOCMe})_2 \cdot 1.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (0.13 г, 0.27 ммоль) в 10 мл дихлорметана добавляли 0.05 г (0.55 ммоль) HDmpz и перемешивали в течение 20 мин при комнатной температуре. К полученному раствору прибавляли 5 мл гексана и выдерживали при 5°C в течение суток. Образовавшиеся синие кристаллы отделяли от маточного раствора декантацией и сушили в токе аргона. Выход 0.09 г (67%).

Найдено, %: C 55.05; H 4.13; N 11.44.

Для $\text{C}_{21.5}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_{4.5}\text{ClCu}$

вычислено, %: C 51.91; H 4.88; N 11.31.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3434 с, 2924 сл, 1582 с, 1518 ср, 1427 сл, 1401 сл, 1385 сл, 1332 сл, 1225 сл, 1147 сл, 1107 сл, 1050 сл, 1011 сл, 919 сл, 871 сл., 780 сл, 850 ср, 723 ср, 648 сл, 674 сл, 621 сл, 427 сл.

Синтез $\text{PhenCu}(\text{OH}_2)(\text{NCMe})(\text{Otf})_2$ (V). Метод 1. К раствору синего цвета $\text{PhenCu}(\text{OOCMe})_2 \cdot 2\text{MeCN}$ (0.18 г 0.4 ммоль) в 15 мл ацетонитрила добавляли 0.16 мл (0.8 ммоль) трифторметансульфоновой кислоты. Полученный при перемешивании синне-зеленый раствор концентрировали до 5 мл и выдерживали при 5°C в течение суток. Образовавшиеся голубые кристаллы отделяли от маточного раствора декантацией. Выход 0.25 г (81%).

Найдено, %: C 31.57; H 2.31; N 6.21.

Для $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_7\text{S}_2\text{F}_6\text{Cu}$

вычислено, %: C 31.98; H 2.18; N 6.99.

Метод 2. К раствору 0.2 г (1 ммоль) водного ацетата меди в 15 мл ацетонитрила добавляли 0.17 мл (2 ммоль) трифторметансульфоновой кислоты и 0.2 г (1 ммоль) Phen. Полученный при перемешивании синне-зеленый раствор концентрировали до 5 мл и выдерживали при температуре 5°C в течение суток. Образовавшиеся голубые

кристаллы отделяли от маточного раствора декантацией, промывали последовательно дихлорметаном (5 мл) и гексаном (5 мл) и сушили в токе аргона. Выход 0.59 г (93%).

Найдено, %: C 31.42; H 2.39; N 6.58.

Для $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_7\text{S}_2\text{F}_6\text{Cu}$

вычислено, %: C 31.98; H 2.18; N 6.99.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3445 ср. ш, 3050 сл, 1628 сл, 1607 сл, 1587 сл, 1513 с, 1496 сл, 1424 ср, 1349 ср, 1259 с, 1178 с, 1147 ср, 1107 ср, 1033 с, 870 сл, 851 ср.

Синтез $\text{PhenCu}(\text{HDmpz})_2(\text{Otf})_2$ (VI). К суспензии 0.3 г (0.5 ммоль) $\text{PhenCu}(\text{OH})_2(\text{NCMe})(\text{Otf})_2$ в 15 мл дихлорметана добавляли 0.1 г (1 ммоль) HDmpz. К образовавшемуся синему раствору приливали 5 мл гексана и оставляли испаряться при комнатной температуре. Образовавшиеся синие кристаллы отделяли от маточного раствора декантацией и сушили в токе аргона. Выход 0.3 г (84%).

Найдено, %: C 40.12; H 3.11; N 11.34.

Для $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_6\text{S}_2\text{F}_6\text{Cu}$

вычислено, %: C 39.56; H 3.29; N 11.54.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3201 сл. ш, 3141 сл, 2880 сл, 1610 ср, 1584 сл, 1523 сл, 1497 ср, 1430 сл, 1343 сл, 1279 с, 1234 с, 1160 сл, 1112 сл, 1053 ср, 1022 с, 874 сл, 851 ср, 758 ср, 722 с, 573 с, 515 с, 431 сл.

ИК-спектры кристаллических образцов регистрировали в интервале 4000–550 cm^{-1} методом НПВО на ИК-Фурье спектрометре NEXUS фирмы NICOLET с использованием приставки MIRacle фирмы PIKETechnologies с алмазным кристаллом.

РСА I–VI выполнен по стандартной методике на автоматическом дифрактометре Bruker SMART ApexII, оборудованном CCD-детектором (MoK_α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор, ω -сканирование). Кристаллы комплекса III медленно разлагались в ходе структурного эксперимента. Уточнение структур выполнено с использованием программы комплекса программ SHELXT LPLUS (PC версия) [15–18]. Кристаллографические данные и детали уточнения приведены в табл. 1.

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 1948544 (I), 1948541 (II), 1987813 (III), 1948542 (IV), 1948540 (V), 1948543 (VI)); deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обнаружено, что реакция водного ацетата меди(II) с фенантролином, содержащем молекулу воды, при кипячении в полярном координирующем ацетонитриле в течение 30 мин приводит к образованию синего моноядерного комплекса $\text{PhenCu}(\text{OOCMe})_2 \cdot 2\text{MeCN}$ (I) (выход 68%), содержащего по данным РСА, координированную молекулу Phen и две сольватные молекулы ацетонитрила. В соединении I атом металла находится в плоско-квадратном окружении двух атомов кислорода *транс*-расположенных по отношению к плоскости PhenCu ($\text{Cu}-\text{N}$ 2.015(3), 2.017(3) $\text{\AA}$) ацетат-анионов ($\text{Cu}-\text{O}$ 1.953(3), 1.964(3) $\text{\AA}$) (табл. 1, рис. 1а). Расстояния до не связанных с медью атомов кислорода аниона составляют 2.578(6), 2.614(6) $\text{\AA}$. В упаковке кристаллов молекулы располагаются стопками с расстояниями $\text{Cu}\dots\text{Cu}$ в близлежащих мономерах 8.321(3) $\text{\AA}$, что, возможно, определяется стекинг-контактами лигандов Phen ($\text{C}\dots\text{C}$ 3.387–3.503 $\text{\AA}$, угол PhenCu/PhenCu в стопке 2.1°). Расстояние между атомами меди соседних стопок 7.782(3) $\text{\AA}$, а фенантролины соседних стопок наклонены под углом 78.1°, причем сольватные молекулы ацетонитрила расположены между стопками, а их атомы азота не образуют заметных контактов (рис. 1б).

Перекристаллизацией I из хлористого метилена получен комплекс $\text{PhenCu}(\text{OOCMe})_2 \cdot 1.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (II) аналогичного строения ($\text{Cu}-\text{O}$ 1.9225(14), 1.9554(14), $\text{Cu}-\text{N}$ 2.0041(16), 2.0178(15), $\text{Cu}\dots\text{O}$ 2.5776(14), 2.7603(16) $\text{\AA}$), однако в нем содержатся сольватные молекулы CH_2Cl_2 (табл. 1, рис. 2а). Введение в кристалл более стерически нагруженного сольватного растворителя приводит к изменениям в упаковке молекул. Так же как в I, в II наблюдается образование стопок, однако они состоят из формально “димеризованных” молекул комплекса II за счет π - π стекинг-контактов (PhenCu/PhenCu 0.0°, $\text{C}\dots\text{C}$ 3.378(4)–4.038(6) $\text{\AA}$), в которых атомы металлов находятся на расстоянии 6.920(3) $\text{\AA}$ (рис. 2б). Близлежащий аналогичный димерный фрагмент в стопке находится на расстоянии $\text{Cu}\dots\text{Cu}$ 5.485(3) $\text{\AA}$, а расстояние до атома меди соседней стопки составляет 9.7183(4) $\text{\AA}$. Отметим, что все фрагменты PhenCu в кристалле параллельны. Помимо стерических отличий, такой характер упаковки в кристаллах II по сравнению с I, возможно, определяется и возникновением водородных связей (BC) растворителя с атомами кислорода анионов в отличие от ацетонитрила, содержащего неподделенную электронную пару ($\text{C}\dots\text{O}$ 3.126–3.266 $\text{\AA}$).

Комплексы I и II, в отличие от известных зеленых комплексов меди с фенантролином или дипиридилами их производных, не содержат координированной молекулы воды, приводящей к пента-

Таблица 1. Кристаллографические параметры и детали уточнения структур I–VI

Параметр	Значение					
	I	II	III	IV	V	VI
CCDC	1948544	1948541	1987813	1948542	1948540	1948543
Брутто-формула	$C_{16}H_{14}N_2O_4Cu \cdot 2(C_2H_3N)$	$C_{16}H_{14}N_2O_4Cu \cdot 1.5(CH_2Cl_2)$	$C_{16}H_{16}N_2O_3Cu \cdot 0.5(C_6H_6 \cdot C_2H_3N)$	$C_{21}H_{22}N_4O_4Cu \cdot 0.5(CH_2Cl_2 \cdot H_2O)$	$C_{16}H_{13}N_3O_7S_2F_6Cu$	$C_{24}H_{24}N_6O_6S_2F_6Cu$
<i>M</i>	443.95	489.23	439.43	509.44	600.96	734.16
Цвет	Синий	Синий	Зеленый	Синий	Синий	Синий
<i>T</i> , К	150(2)	150(2)	296(2)	150(2)	150(2)	150(2)
Сингония	Ромбическая	Триклинная	Моноклиная	Триклинная	Триклинная	Моноклиная
Пр. гр.	<i>Pbca</i>	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
<i>a</i> , Å	10.5563(5)	9.3242(7)	7.5791(13)	12.280(5)	7.6851(10)	7.4558(14)
<i>b</i> , Å	15.5580(8)	9.7181(7)	24.501(5)	14.052(6)	9.9725(13)	21.583(4)
<i>c</i> , Å	24.9004(14)	11.4778(8)	21.558(4)	15.046(7)	14.4581(19)	19.515(4)
α , град	90	99.071(1)	90	70.271(7)	82.240(2)	90
β , град	90	97.039(1)	95.914(5)	88.171(7)	85.597(2)	93.168(3)
γ , град	90	97.467(1)	90	76.326(7)	77.545(2)	90
<i>V</i> , Å ³	4089.5(4)	1007.40(13)	3982.0(12)	2371.4(18)	1070.8(2)	3135.5(10)
<i>Z</i>	8	2	8	2	2	4
ρ (выч.), мг/м ³	1.442	1.613	1.466	1.427	1.864	1.555
μ , мм ⁻¹	1.102	1.508	1.132	1.070	1.313	0.913
<i>F</i> (000)	1832	496	1816	1052	602	1492
Размеры кристалла, мм	$0.24 \times 0.22 \times 0.20$	$0.24 \times 0.22 \times 0.20$	$0.24 \times 0.22 \times 0.20$	$0.14 \times 0.12 \times 0.10$	$0.24 \times 0.22 \times 0.20$	$0.14 \times 0.12 \times 0.10$
Область сканирования по θ , град	3.09–7.00	2.09–30.00	2.52–5.00	2.18–29.00	2.45–30.01	2.32–29.99
Интервалы индексов отражений	$-13 \leq h \leq 13$, $-19 \leq k \leq 19$, $-31 \leq l \leq 31$	$-13 \leq h \leq 13$, $-13 \leq k \leq 13$, $-16 \leq l \leq 16$	$-9 \leq h \leq 8$, $-29 \leq k \leq 29$, $-25 \leq l \leq 25$	$-16 \leq h \leq 16$, $-19 \leq k \leq 19$, $-20 \leq l \leq 20$	$-10 \leq h \leq 10$, $-14 \leq k \leq 14$, $-20 \leq l \leq 20$	$-10 \leq h \leq 10$, $-30 \leq k \leq 30$, $-27 \leq l \leq 27$
Число измененных отражений	63717	12276	6992	26174	12527	35885
Число независимых отражений (R_{int})	4434 (0.0639)	6145 (0.0150)	6992 (0.1590)	12526 (0.0792)	6184 (0.0268)	9143 (0.1122)
GOOF	1.106	0.962	1.098	1.000	1.003	1.008
R ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0629$, $wR_2 = 0.1516$	$R_1 = 0.0374$, $wR_2 = 0.0920$	$R_1 = 0.1046$, $wR_2 = 0.2524$	$R_1 = 0.0769$, $wR_2 = 0.1716$	$R_1 = 0.0343$, $wR_2 = 0.0922$	$R_1 = 0.0662$, $wR_2 = 0.1569$
R (по всем рефлексам)	$R_1 = 0.0684$, $wR_2 = 0.1550$	$R_1 = 0.0528$, $wR_2 = 0.0978$	$R_1 = 0.1566$, $wR_2 = 0.2872$	$R_1 = 0.1857$, $wR_2 = 0.2176$	$R_1 = 0.0420$, $wR_2 = 0.0967$	$R_1 = 0.1472$, $wR_2 = 0.1930$
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$, $e \text{ Å}^{-3}$	2.495/–0.844	0.966/–0.686	0.579/–1.047	1.154/–0.615	0.641/–0.592	0.443/–0.881

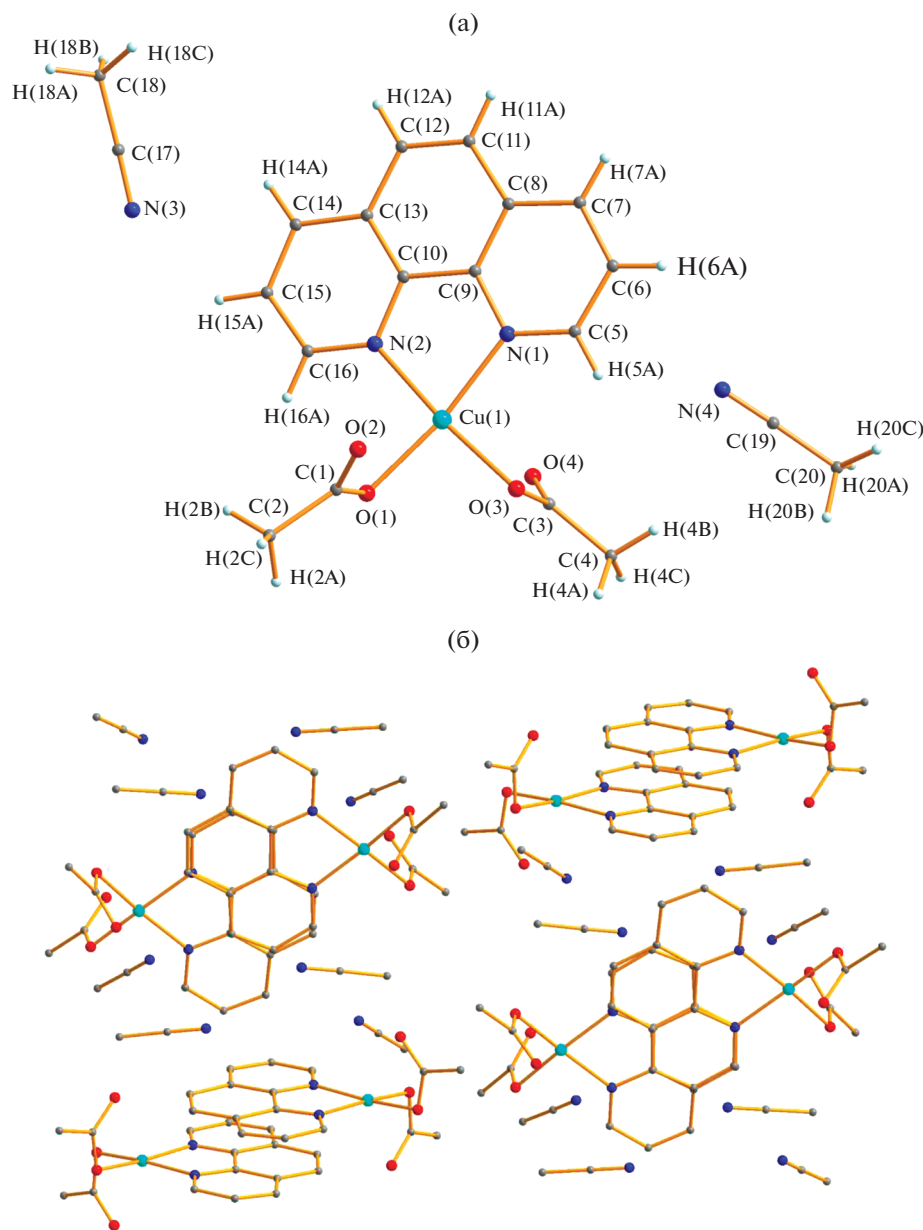


Рис. 1. Строение комплекса I (а) и фрагмент упаковки молекул в кристалле I (б); цвет атомов: Cu – голубой, N – синий, O – красный.

гональному окружению атома меди в зависимости от условий реакции и кристаллизации [19, 20].

Зеленый комплекс, содержащий координированную молекулу воды, действительно образуется при растворении I или II в ацетонитриле и последующей перекристаллизации с добавлением сырого бензола (2–3% H_2O). В комплексе $\text{PhenCu}(\text{OOCMe})_2(\text{OH}_2) \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_6 \cdot 0.5\text{MeCN}$ (III), по данным РСА, в каждой из двух независимых молекул атом металла имеет тетрагонально-пирамидальное окружение двух атомов азота фенантролина ($\text{Cu}-\text{N}$ 2.021(7), 2.024(7) и 2.024(7) и 2.024(7) Å), двух атомов кислорода ацетат-анио-

нов ($\text{Cu}-\text{O}$ 1.923(5), 1.926(5) и 1.920(6), 1.937(5) Å) и атома кислорода воды ($\text{Cu}-\text{O}$ 2.307(6) и 2.319(6) Å) (табл. 1, рис. 3а). Заметим, что появление в пятой позиции атома кислорода воды в комплексе III практически не влияет на длину связей медь–атом азота фенантролина и медь–атом кислорода аниона по сравнению с I и II. Анионы расположены так же, как и в I, II, в *транс*-позициях по отношению к плоскости фенантролина.

Один из атомов водорода координированной молекулы воды образует внутримолекулярную ВС с ацетат анионом ($\text{O}(5) \cdots \text{O}(4)$ 2.726, $\text{O}(10) \cdots \text{O}(9)$

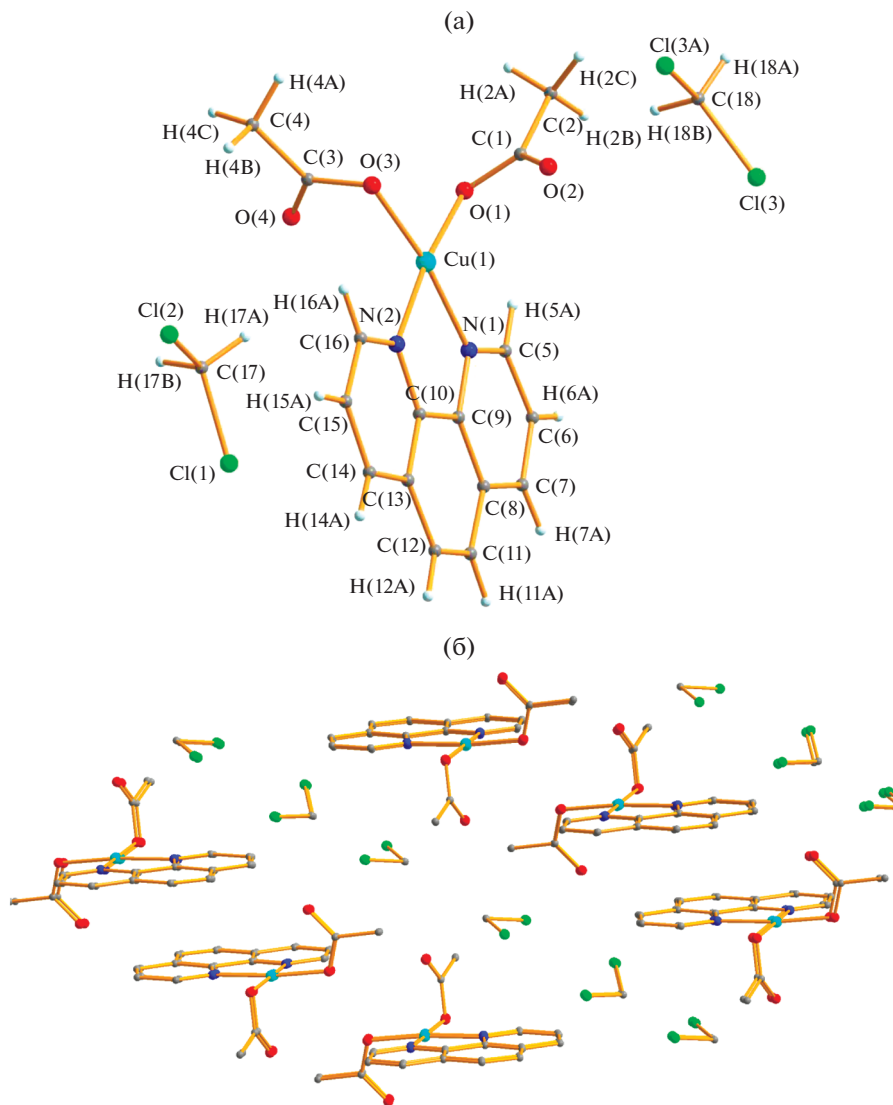


Рис. 2. Строение комплекса II (а) и фрагмент упаковки молекул в кристалле II (б); цвет атомов: Cu – голубой, N – синий, O – красный, Cl – зеленый.

2.689 Å), второй – связан с ацетат-анионом, принадлежащим близлежащему атому меди (O(5)...O(2A) 2.751 Å, O(10)...O(7A) 2.757 Å). В итоге за счет межмолекулярных ВС формируются две цепочки 1D-полимеров, один из комплексов Cu(1)(**Cu1**), второй – Cu(2)(**Cu2**) (Cu(1)...Cu(2) 6.356(1) Å, PhenCu/PhenCu 6.3°). Цепочки **Cu1** и **Cu2** в кристалле оказываются встроенными друг в друга за счет π – π -стекинг-взаимодействий координированных молекул Phen (C...C 3.578–4.017 Å), сольватные молекулы растворителя располагаются между ними (рис. 3б).

Отметим также, что в I–III углы между плоскостями CuPhen/Cu(OOCMe)₂ и Cu(OOCMe)/Cu(OOCMe) составляют 88.1°, 92.7°, 91.7°; 85.0°, 97.6°, 93.5°; 90.4°, 98.4° соответственно, что опре-

деляется особенностями упаковки молекул в кристаллах.

Синие безводные комплексы ацетата меди с дипиридилем и его аналогами известны, однако они также образуются в полярных растворителях [21–25].

При реакции II в хлористом метиле с 2 молями HDmpz при комнатной температуре образуется синий комплекс PhenCu(OOCMe)₂HDmpz · 0.5H₂O · 0.5CH₂Cl₂ (IV) с выходом 67%. По данным РСА, в IV (табл. 1, рис. 4а) атом азота молекулы гетероцикла занимает пятую позицию у атома меди, как и в комплексе III атом кислорода молекулы воды, и в итоге он имеет искаженное тетрагонально-пирамидальное окружение, дополненное двумя атомами кислорода, принадле-

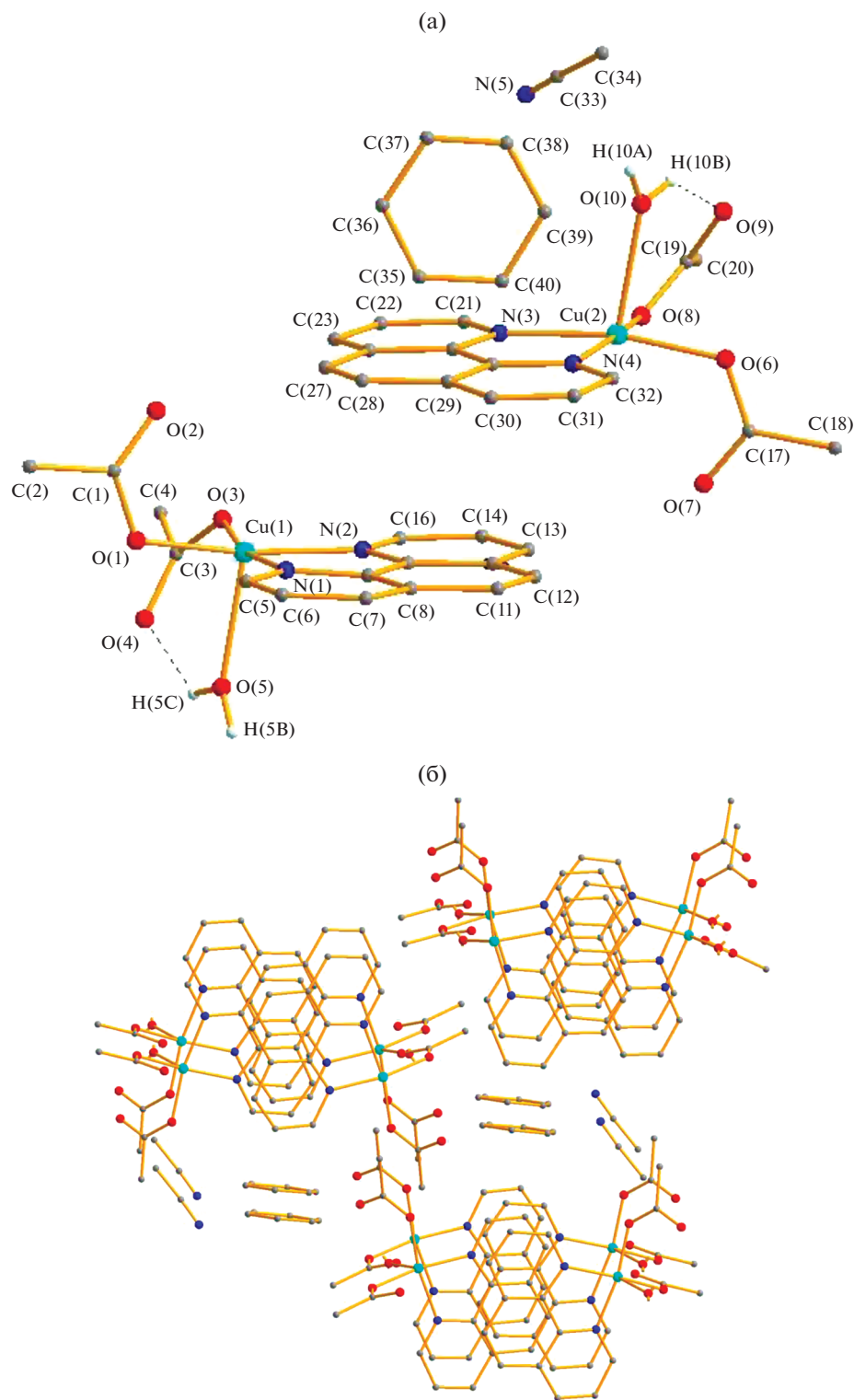


Рис. 3. Строение комплекса III (а) фрагмент упаковки молекул в кристалле III (б); цвет атомов: Cu – голубой, N – синий, O – красный.

жащими *транс*-расположенным анионам (Cu–O 1.938(3), 2.208(4) и 1.948(4), 2.226(4) Å в двух независимых молекулах) и трех атомов азота, два из

которых входят в состав Phen (Cu–N 2.038(4), 2.067(4) и 2.027(4), 2.039(5) Å), а третий – координированной молекулы пиразола (Cu–N 1.999(4),

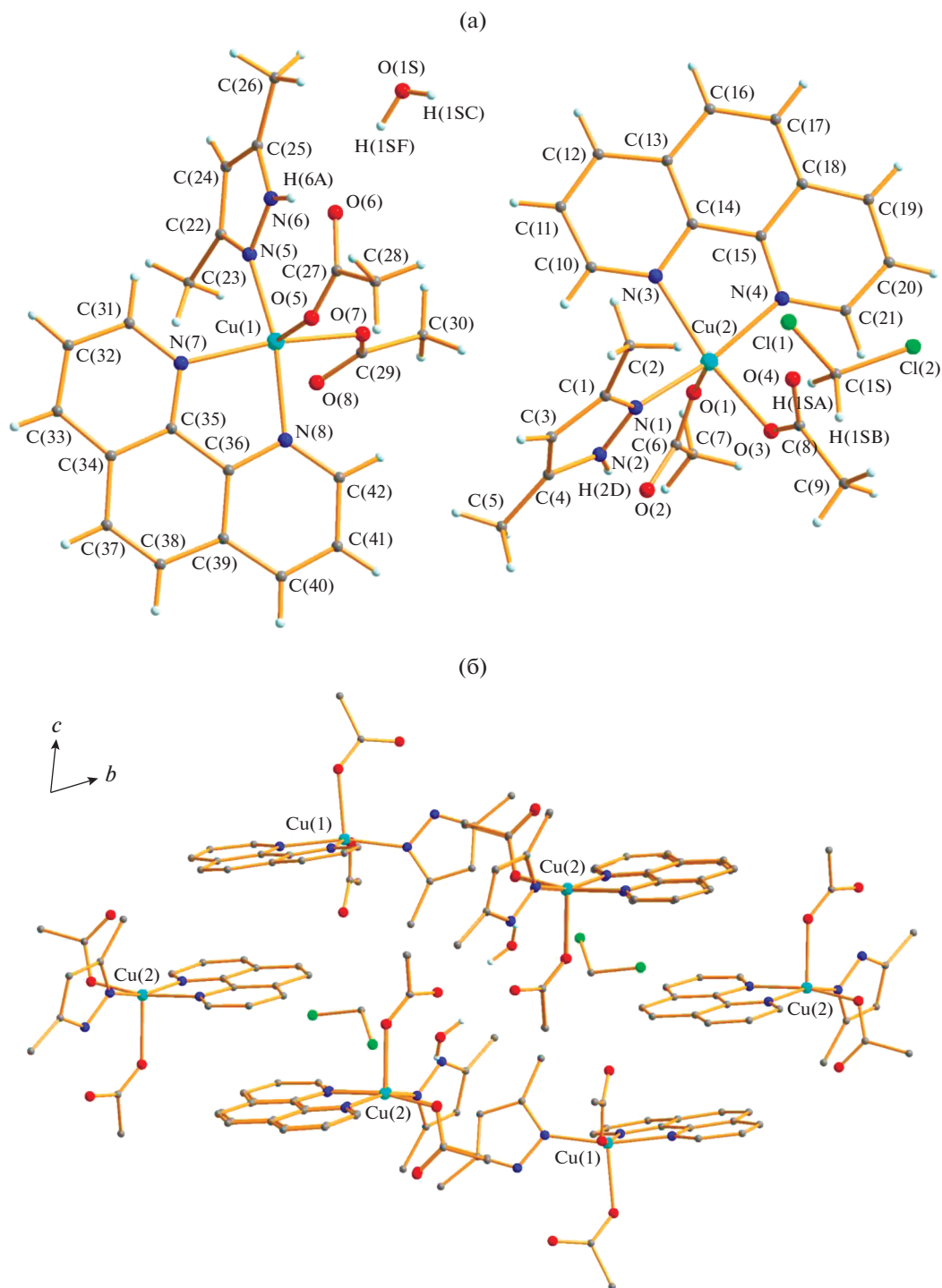


Рис. 4. Строение комплекса IV (две независимые молекулы) (а) и фрагмент упаковки молекул в кристалле IV (б) в направлении a ; цвет атомов: Cl – зеленый, N – синий, O – красный, C – серый.

1.972(5) Å). Атомы водорода NH-фрагментов гетероциклов в двух независимых молекулах образуют внутримолекулярные ВС с одним из атомов кислорода ацетат аниона ($O \cdots N$ 2.618(5), 2.672(6)). Незначительные различия в геометрии двух независимых молекул комплекса IV связаны с асси-

метричным расположением сольватных молекул воды и хлористого метилена (рис. 4б). В кристаллической ячейке, так же как в I–III, молекулы располагаются попарно за счет π – π -стекинг-контактов ($Cu \cdots Cu$ 8.4056(9), $C \cdots C$ 3.635–4.167 Å). Такие димеры связаны между собой стекинг-вза-

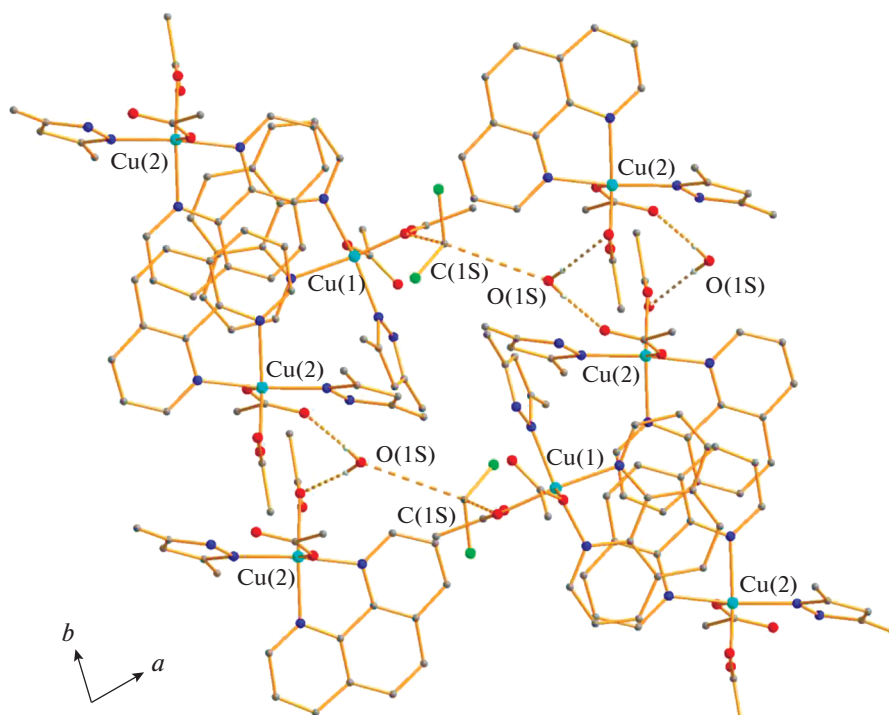


Рис. 5. Расположение молекул в кристалле соединения IV вдоль направления c . Межмолекулярные водородные связи отмечены штриховыми линиями; цвет атомов: Cl – зеленый, N – синий, O – красный, C – серый.

имедействиями и чередуются $\text{Cu}(1) \cdots \text{Cu}(2) \cdots \text{Cu}(2) \cdots \text{Cu}(1) \cdots \text{Cu}(1) \cdots \text{Cu}(2)$ и т.д. с расстояниями между атомами металлов $\text{Cu}(1) \cdots \text{Cu}(1)$ 8.3802(9), $\text{Cu}(2) \cdots \text{Cu}(2)$ 8.2811(9) Å. Ближайшее расстояние между атомами металлов стопок составляет 9.352(1) Å.

Атомы водородов сольватной молекулы воды образуют связи лишь с анионами, принадлежащими атому меди $\text{Cu}(2)$ ($\text{O}(1\text{S}) \cdots \text{O}(6)$ 2.826, $\text{O}(1\text{S}) \cdots \text{O}(7)$ 3.012 Å), а также с атомом водорода сольватной молекулы хлористого метилена ($\text{O}(1\text{S}) \cdots \text{C}(1\text{S})$ 3.417 Å), второго атома водородов которой связан с анионом атома меди $\text{Cu}(1)$ ($\text{C}(1\text{S}) \cdots \text{O}(4)$ 3.276 Å) (рис. 5).

Реакция I с 1 молем трифторметансульфоновой кислоты или взаимодействие водного ацетата меди(II) с 2 молями HOTf с последующим добавлением $\text{Phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$ в ацетонитриле при комнатной температуре дает комплекс $\text{PhenCu}(\text{OH}_2)(\text{NCMe})(\text{Otf})_2$ (V), (выход 81 и 93% соответственно). В комплексе V атом металла находится в квадратном окружении двух атомов азота координированного Phen ($\text{Cu}-\text{N}$ 1.9941(15), 1.9986(16) Å), атома азота ацетонитрила ($\text{Cu}-\text{N}$ 1.9730(16) Å) и атома кислорода воды ($\text{Cu}-\text{O}$ 1.9713(13) Å). Ближайший к меди атом кислорода одного из три-

флат-анионов расположен на расстоянии 2.3826(15) Å, второго – на расстоянии 2.6696(16) Å (табл. 1, рис. 6а).

Так же, как и в I–IV, наличие молекул Phen приводит к стекинг-контактам и в итоге молекулы в кристалле пакуются стопками ($\text{C} \cdots \text{C}$ 3.341–4.025 Å). Атомы водорода молекулы воды образуют ВС с атомами кислорода Otf ($\text{O}(1) \cdots \text{O}(5)$ 3.092, $\text{O}(1) \cdots \text{O}(6)$ 2.710, $\text{O}(1) \cdots \text{O}(7)$ 2.723 Å), формируя кристалл (рис. 6б).

Отметим, что известны моноядерные комплексы фенантролина и дипиридила с трифлатами меди(II), которые получены в некоординирующих растворителях и содержат по две молекулы воды, однако их геометрия практически не отличается от обнаруженной в комплексе V [26, 27].

Реакция V с HDmpz в хлористом метилена при комнатной температуре приводит к образованию синих монокристаллов комплекса VI с практически количественным выходом. По данным РСА, в комплексе VI сохраняется квадратное окружение центрального атома меди(II) ($\text{Cu}-\text{N}(\text{HDmpz})$ 1.988(4), 2.008(3) Å; $\text{Cu}-\text{N}(\text{Phen})$ 2.019(3), 2.044(3) Å) с длинными контактами с атомами кислорода трифлат-анионов ($\text{Cu}(1) \cdots \text{O}(1)$ 2.590(5), $\text{Cu}(1) \cdots \text{O}(4)$ 2.580(5) Å) (табл. 1, рис. 7а). Такие заметно удли-

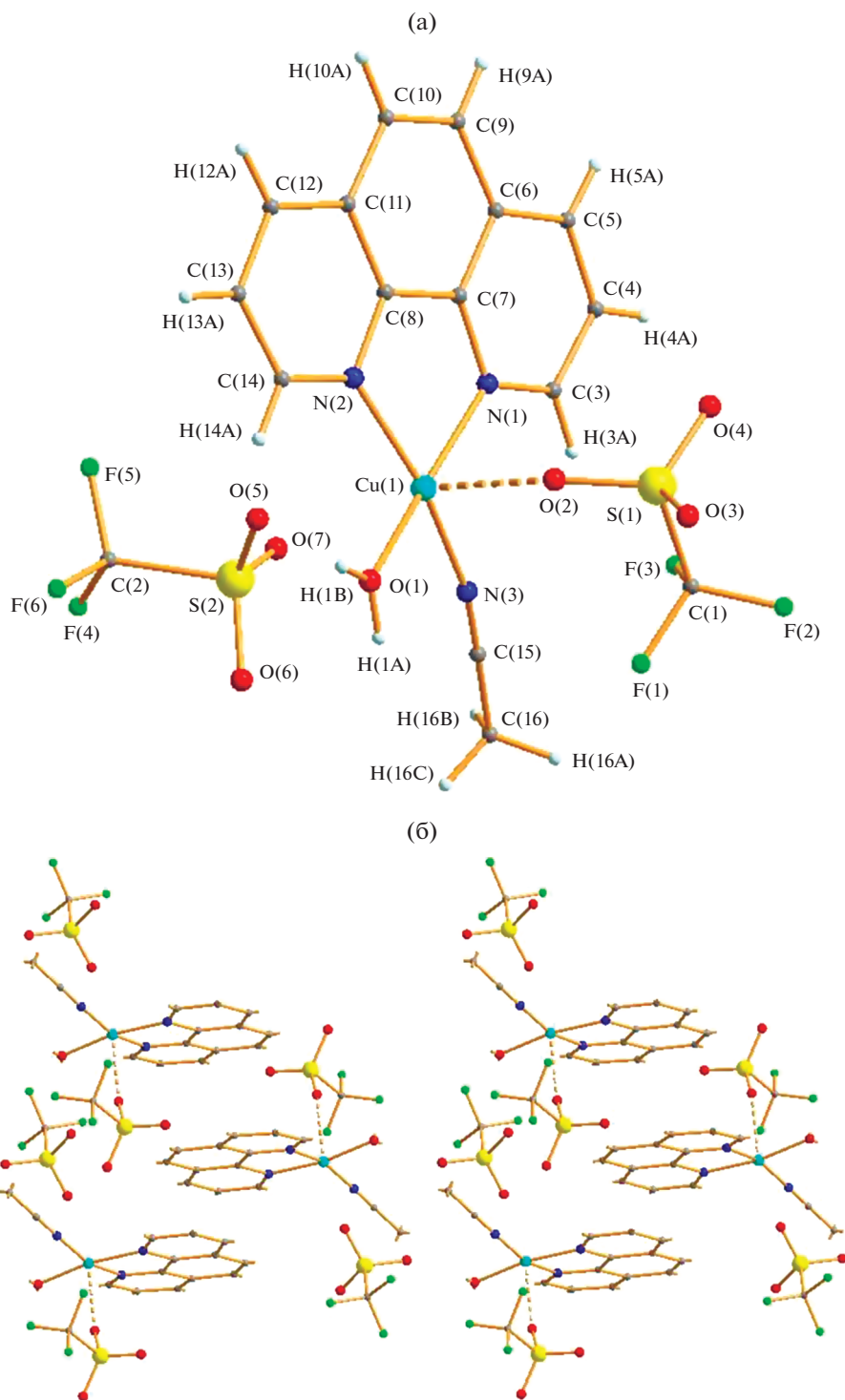


Рис. 6. Строение комплекса V (a) и упаковка молекул в кристалле V (б); цвет атомов: Cu – голубой, N – синий, O – красный, C – серый.

ненные по сравнению с V контакты связаны прежде всего со стерическим взаимодействием внешнесферных анионов с метильными группа-

ми координированных молекул HDmpz. Лишь один атом кислорода аниона Otf образует ВС с NH-фрагментом гетероцикла (O(2)...N(4) 2.816,

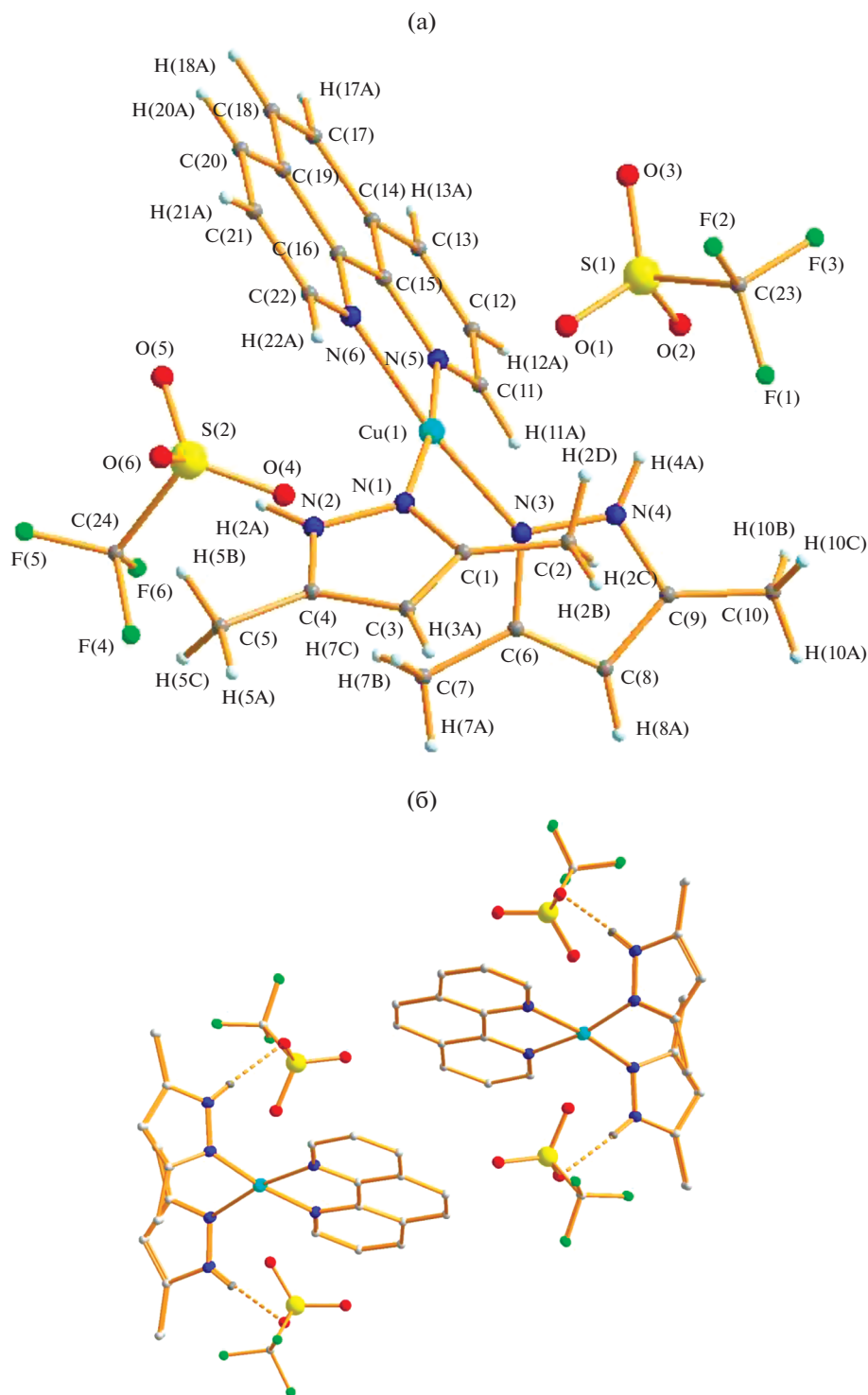


Рис. 7. Строение комплекса VI (а) и фрагмент упаковки молекул в кристалле VI (б).

$\text{O}(6) \cdots \text{N}(2)$ 2.857 Å). В кристаллической ячейке, хотя все координированные лиганды Phen параллельны, отсутствуют стекинг-контакты (рис. 7б).

Таким образом, показано, что природа аниона в координационных соединениях играет существенную роль при взаимодействии с донорными

молекулами, в частности с гетероциклическим 3,5-диметилпиразолом; анионы сильных кислот в ходе реакций вытесняются во внешнюю сферу, освобождая координационные места, а анионы более слабых кислот остаются связанными с атомами металла и координация молекулы-донора

происходит по свободным орбиталям. Кроме того, для координационных соединений важное значение имеет природа растворителя (полярность, наличие донорных атомов, возможности образования водородных связей), в котором были проведены реакции и получены монокристаллы, оказывающая значительное влияние не только на характер упаковки молекул в кристаллической ячейке, но и на геометрию самого комплекса, что важно для понимания их физико-химических свойств.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгеноструктурные исследования комплексов выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Парай-Кошиц М.А.* // Итоги науки и техники. Сер. кристаллохимия. М.: ВИНТИ, 1981. Т. 15.
2. *Mehrotra R.C., Bohra R.* // Metal Carboxylates. London: Acad. Press, 1983. P. 396.
3. *Cotton F.A., Wilkincon G., Murillo C.A., Bochmann M.* // Advanced Inorganic Chemistry. New York, John Wiley & Sons, Inc., 1999.
4. *Valle H.U., Riley K.M., Russell D.E., Wolgemuth D.K. et al.* // Chem. Sel. 2018. V. 3. P. 5143. <https://doi.org/10.1002/slct.201800588>
5. *Stopka T., Marzo L., Zurro M., Janich S.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. V. 54. P. 5049. <https://doi.org/10.1002/anie.201411726>
6. *Dawsey A.C., Li V., Hamilton K.C., Williams T.J.* // Dalton Trans. 2012. V. 41. P. 7994. <https://doi.org/10.1039/c2dt00025c>
7. *Comerford J.W., Hart S.J., North M., Whitwood A.C.* // Cat. Sci. Tech. 2016. V. 6. P. 4824. <https://doi.org/10.1039/C6CY00134C>
8. *Thongkam P., Jindabot S., Prabpai S. et al.* // RCS Adv. 2015. V. 5. P. 55847. <https://doi.org/10.1039/C5RA06933E>
9. *Lippard S.J., Berg J.M.* // Principles of Bioinorganic Chemistry. Mill Valley (CA, USA): University Science Books, 1994.
10. *Solomon E.I., Sundaram U.M., Machonkin T.E.* // Chem. Rev. 1996. V. 96. P. 2563. <https://doi.org/10.1021/cr950046o>
11. *Kaim W., Rall J.* // Angew. Chem. Int. Ed. 1996. V. 35. P. 43. <https://doi.org/10.1002/anie.199600431>
12. *Holm R.H., Kennepohl P., Solomon E.I.* // Chem. Rev. 1996. V. 96. P. 2239. <https://doi.org/10.1021/cr9500390>
13. *Kim E., Chufan E.E., Kamaraj K., Karlin K.D.* // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 1077.
14. *Nefedov S.E.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. V. 51. Suppl. 1. P. S49. <https://doi.org/10.1134/S0036023606130031>
15. SMART (control) and SAINT (integration) Software. Version 5.0. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1997.
16. SAINT: Area-Detector Integration Software. Madison (WI, USA). Bruker AXS Inc., 2012.
17. *Sheldrick G.M.* SADABS. Program for Scaling and Correction of Area Detector Data. Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 1997.
18. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
19. *Barquin M., Gonzalez-Garmendia M.J., Larrinaga E. et al.* // Anorg. Allg. Chem. 2005. V. 631. P. 2151. <https://doi.org/10.1002/zaac.200570045>
20. *Barquin M., Cocera N.G., Garmendia M.J., Larrinaga L.* // Inorg. Chim. Acta. 2010. V. 363. P. 127. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2009.09.034>
21. *Neto J.A., Silva C.C., Ribeiro L. et al.* // Z. Krist. Cryst. Mater. 2019. V. 234. P. 119.
22. *Rice C.R., Onions S., Vidal N.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2002. P. 1985.
23. *Perlepes S.P., Libby E., Streib W.E. et al.* // Polyhedron. 1992. V. 11. P. 923. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)83342-2](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)83342-2)
24. *Costamagna J., Caruso F., Rossi M. et al.* // J. Coord. Chem. 2001. V. 54. P. 247. <https://doi.org/10.1080/00958970108022638>
25. *Kaewthong A., Sukwattanasinitt M., Muangsinn N.* // Acta Crystallogr. E. 2011. V. 67. P. 712. <https://doi.org/10.1107/S0108767311081980>
26. *Carlucci L., Ciani G., Gramaccioni A.* // CrystEngComm. 2000. V. 2. P. 154. <https://doi.org/10.1039/B006306L>
27. *Seidel R.W., Dietz C., Oppel I.M.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2011. V. 637. P. 94. <https://doi.org/10.1002/zaac.201000266>