

УДК 661.847:547.717

КОМПЛЕКС ЦИНКА(II) С 1,2-бис(2-ПИРИДИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ИЛ)ЭТАНОМ И ДИАНИОНАМИ 1-ГИДРОКСИЭТАН-1,1-ДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2021 г. В. Ф. Шульгин^{1, *}, М. А. Кискин², А. Н. Гусев¹, Ю. И. Балуда¹, И. О. Рюш¹

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

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

*e-mail: shulvic@gmail.com

Поступила в редакцию 17.11.2020 г.

После доработки 07.12.2020 г.

Принята к публикации 10.12.2020 г.

Реакцией $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ с 1,2-бис(2-пиридил-1,2,4-триазол-3-ил)этаном (H_2L) и 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислотой (H_4EDP) в водной среде получен комплекс $\{[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_2\text{EDP})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$, исследованный методами элементного анализа и ИК-спектроскопии. Структура комплекса установлена методом РСА (CIF file CCDC № 2043698). Комплекс имеет 1D-полимерное строение и представляет собой зигзагообразную цепь, в которой два катиона цинка(II) объединены двумя бифосфонатными анионами в центросимметричные биядерные фрагменты, связанные мостиковыми молекулами бис(триазилил)этана. Катион цинка(II) дополнительно координирует молекулу воды и находится в искаженно октаэдрическом координационном окружении. В спектре люминесценции комплекса наблюдается широкая полоса излучения с максимумом при 408 нм и квантовым выходом 4%.

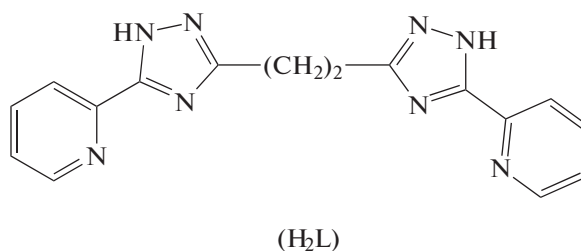
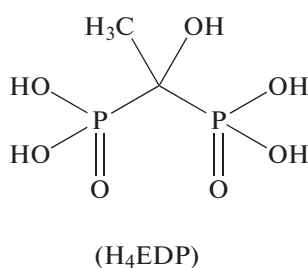
Ключевые слова: 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновая кислота, спейсированный 1,2,4-триазол, цинк(II), рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X21050078

2-Пиридилзамещенные азольные лиганды являются структурными аналогами хелатирующих 2,2'-дипиридила и 1,10-фенантролина и обладают высокой координирующей способностью. Поэтому лиганды данного типа вызывают повышенный интерес исследователей [1–3]. Связывание хелатирующих группировок углеводородным спейсером и использование дополнительных экстралигандов позволяет расширить их координирующие способности и синтезировать комплексы с оригинальной структурой и свойствами, которые в основном определяются длиной и природой спейсера [4–7]. Значительное влияние на строение синтезированных комплексов оказыва-

ют также условия синтеза и кристаллизации продуктов реакции.

В настоящей статье описан синтез и строение полимерного комплекса цинка(II), полученного на основе дианионов 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты (H_4EDP) и 1,2-бис(2-пиридил-1,2,4-триазол-3-ил)этана (H_2L) — представителя удобного типа пролигандов, пригодных для самосборки координационных соединений различной ядерности и топологии [1, 4]. Комплексы цинка(II) с азотсодержащими лигандами и анионами H_4EDP описаны в [8–10].



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали 1,2-бис(2-пиридил-1,2,4-триазол-3-ил)этан, полученный по методике, описанной в [4]. Для синтеза использовали $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (“х. ч.”) и 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновую кислоту (этидроновая кислота, моногидрат, препарат фирмы Aldrich).

Синтез комплекса $\{[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_2\text{EDP})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (I). К суспензии, содержащей 0.5 ммоль (0.160 г) H_2L в 10 мл воды, добавляли раствор 1 ммоль (0.225 г) H_4EDP в 5 мл воды и перемешивали при температуре 70–80°C в течение 10 мин до полного растворения реагентов. К полученному раствору добавляли раствор 1 ммоль (0.287 г) $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в 5 мл воды и охлаждали до комнатной температуры при перемешивании, после чего медленно добавляли 2 ммоль триэтиламина до pH 6–7. Полученный раствор выдерживали 3 сут при комнатной температуре. Образовавшиеся кристаллы отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали водой и сушили на воздухе. Выход бесцветного мелкокристаллического вещества 0.140 г (15% в расчете на H_2L).

Найдено, %: C 28.66, H 5.13, N 11.62.

Для $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{N}_8\text{O}_{19}\text{P}_4\text{Zn}_2$

вычислено, %: C 28.36, H 4.83, N 11.83.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3218, 1620, 1610, 1569, 1481, 1455, 1402, 1349, 1288, 1238, 1127, 1031, 999, 906, 892, 754, 710, 645, 550, 449, 413.

Монокристаллы I, пригодные для РСА, выращивали перекристаллизацией мелкокристаллического продукта из воды в условиях гидротермального синтеза. Для этого 20 мг вещества помещали в герметичную тefлоновую пробирку, приливали 10 мл воды, добавляли 1–2 капли 60%-ного раствора этидроновой кислоты и нагревали до 80°C со скоростью 0.2°C/мин. Температуру выдерживали 2 ч и медленно с такой же скоростью охлаждали до комнатной температуры. Образовавшиеся кристаллы отделяли фильтрованием.

РСА монокристаллов I проведен при температуре 150 К на дифрактометре Bruker Smart APEXII, оборудованном CCD-детектором и источником монохроматического излучения (MoK_α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) с использованием стандартной процедуры [11]. Введена поправка на поглощение [12]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена в полноматричном анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Расчеты проведены с использованием программы SHELXL-2018/3 [13]. Атомы водорода генерируются геометрически и уточнены в модели “наездника”. Атомы Н при атомах кислорода, О(3) и О(5) фосфорильных групп выявлены из разностного синтеза Фурье и зафиксированы при

помощи функций AFIX с учетом разупорядочения по двум позициям с равнозначными заселенностями по 0.5.

Кристаллографические параметры и детали уточнения структур для I: $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{N}_8\text{O}_{19}\text{P}_4\text{Zn}_2$, $M = 947.19$, размер кристалла $0.1 \times 0.1 \times 0.08 \text{ мм}$, бесцветные кристаллы, $T = 150(2) \text{ К}$, триклинная сингония, пр. гр. $P\bar{1}$, $a = 8.9186(5)$, $b = 10.2871(6)$, $c = 10.4426(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 110.053(2)^\circ$, $\beta = 107.600(2)^\circ$, $\gamma = 93.077(2)^\circ$, $V = 844.51(8) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, $\rho = 1.862 \text{ г/см}^3$, $\mu = 1.704 \text{ мм}^{-1}$, $\theta = 2.14^\circ\text{--}28.28^\circ$, $-11 \leq h \leq 10$, $-13 \leq k \leq 13$, $-13 \leq l \leq 13$; всего 8794 отражений, независимых отражений 4142, отражений с $I \geq 2\sigma(I)$ 3688, $R_{\text{int}} = 0.0229$, $T_{\text{min}}/T_{\text{max}} = 0.6371/0.7461$, $S = 0.820$, $R_1 = 0.0382$, $wR_2 = 0.0888$ (для всех данных), $R_1 = 0.0333$, $wR_2 = 0.0849$ (для $I \geq 2\sigma(I)$), $\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}} = -0.574/1.144 e \text{ \AA}^{-3}$.

Координаты атомов и другие параметры структуры I депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2043698); deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Элементный анализ выполняли на автоматическом анализаторе EURO Vector 3000A. ИК-спектры записывали на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием Spectrum Two, снабженном приставкой однократно нарушенного полного внутреннего отражения (Perkin Elmer). Спектры возбуждения и люминесценции поликристаллических образцов изучали на приборе FluoroMax-4 (Horiba).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что в ходе реакции 1,2-бис(2-пиридил-1,2,4-триазол-3-ил)этана (H_2L), 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты (H_4EDP) и $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (в соотношении 1 : 2 : 2) в воде при нейтрализацией триэтиламином происходит образование комплекса $\{[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_2\text{EDP})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (I). Структура I установлена методом РСА. Показано, что комплекс кристаллизуется в виде зигзагообразного 1D-полимера и содержит биядерные фрагменты, образованные катионами цинка и дифосфонатными дианионами (рис. 1), которые выполняют хелатно-мостиковую функцию, координируя катионы цинка(II) фосфорильными атомами кислорода. Расстояния между катионами цинка(II) в димере равно 5.262 Å. Димерные фрагменты связаны в полимерную цепь спейсерированными молекулами H_2L . Наиболее короткое расстояние между катионами цинка(II) в соседних димерах равно 8.045 Å. Избранные длины связей, образованные с участием атомов цинка и фосфора, приведены в табл. 1.

Каждый бифосфонатный анион $\text{H}_2\text{EDP}^{2-}$ образует с катионом цинка(II) шестичленный хелатный

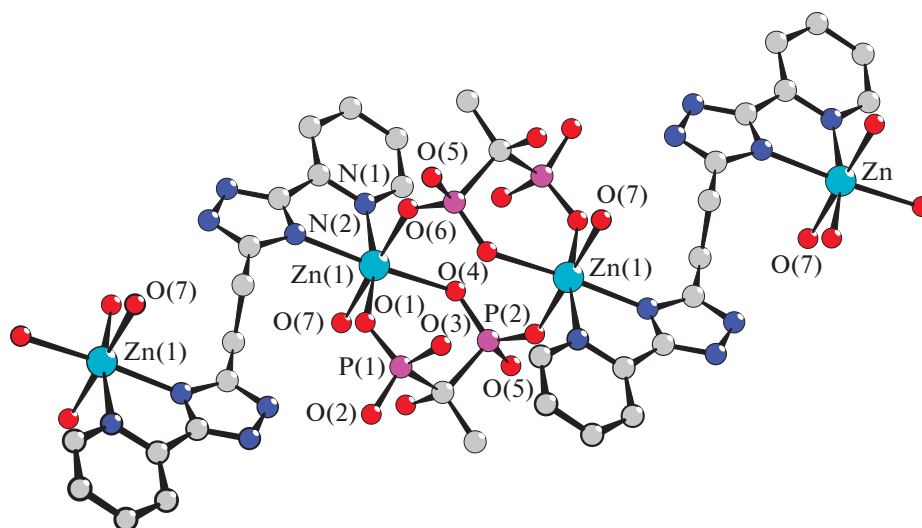


Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры комплекса I. Атомы водорода опущены для ясности.

цикл $\text{Zn(1)O(1)P(1)C(9)P(2)O(4)}$ с геометрией, приближенной к конформации “ванна”. Связи катиона цинка(II) с депротонированными атомами кислорода бисфосфонат-аниона O(1) и O(4) неэквивалентны (2.022(2) и 2.170(2) Å) и сопоставимы с длиной связи катионов цинка(II) с атомом кислорода координированной молекулы воды — Zn—O(7) 2.109(2) Å. Связывание атома кислорода O(6) аниона кислоты с соседним катионом цинка(II) обеспечивает объединение мономерных фрагментов в димер, длина мостиковой связи Zn—O(6) составляет 2.067(2) Å. Образующийся восьмичленный цикл $\text{Zn(1)O(6)P(2)O(4)Zn(1)O(6)P(2)O(4)}$ изогнут и имеет геометрию, близкую к конформации “ванна”.

Молекулы спейсированного 2-пиридил-1,2,4-триазола связывают димерные фрагменты в полимерную цепь за счет координации атомов азота N(1) и N(2) пиридильного и триазольного фрагментов. Связи атомов Zn с атомами азота триазольного фрагмента — Zn(1)—N(2) равны 2.142(2) Å и короче по сравнению со связями с атомами азота пиридильного заместителя — Zn(1)—N(1) 2.265(2) Å. Длины связей и валентные углы в пределах органических лигандов имеют

значения, близкие к обычным [14]. Связывание полимерных слоев экстралигандами наблюдалось ранее при изучении бисфосфонатных комплексов цинка(II) с 4,4'-бипиридами и их спейсированными аналогами [8, 9].

Гидратные молекулы воды занимают полости кристаллической решетки и участвуют в образовании системы водородных связей с вовлечением гетероциклических атомов азота, а также атомов кислорода фосфорильных групп (табл. 2). Такое Н-связывание цепочек координационного полимера в кристалле приводит к образованию трехмерной супрамолекулярной структуры.

ИК-спектр поглощения комплекса I наряду с полосами спейсированного 2-пиридил-1,2,4-триазола (1610–1288 cm^{-1}) содержит широкие интенсивные полосы с максимумами поглощения при 1237–550 cm^{-1} , обусловленные валентными колебаниями связей фосфор–кислород и фосфор–углерод [15]. В области около 3220 cm^{-1} проявляется широкая огибающая, включающая полосы валентных колебаний молекул воды, дефор-

Таблица 1. Наиболее важные длины связей с участием атомов цинка и фосфора в молекулярной структуре комплекса I

Связь	d , Å	Связь	d , Å
Zn(1)—O(1)	2.022(2)	P(1)—O(1)	1.502(2)
Zn(1)—O(4)	2.170(2)	P(1)—O(2)	1.511(2)
Zn(1)—O(6)	2.067(2)	P(1)—O(3)	1.571(2)
Zn(1)—O(7)	2.109(2)	P(2)—O(4)	1.516(2)
Zn(1)—N(1)	2.265(2)	P(2)—O(5)	1.580(2)
Zn(1)—N(2)	2.142(2)	P(2)—O(6)	1.503(2)

Таблица 2. Геометрические параметры водородных связей в кристаллической структуре I

Контакт D—H...A	Расстояние, Å			Угол DHA, град	Симметрия атома A
	D—H	H...A	D...A		
N(4)—H(4B)...O(2)	0.88	1.82	2.683(3)	168	$-x + 1, -y, -z$
O(3)—H(3B)...O(4)	0.84	1.79	2.629(2)	174	$-x + 1, -y + 1, -z + 1$
O(5)—H(5A)...O(2w)	0.84	1.95	2.774(3)	168	x, y, z
O(5)—H(5A)...O(1wA)	0.83	1.88	2.701(8)	168	x, y, z
O(7)—H(7A)...O(8)	0.89	1.87	2.711(3)	155	x, y, z
O(7)—H(7B)...N(3)	0.89	2.13	2.844(3)	137	$-x, -y, -z$
O(8)—H(8C)...O(2)	0.84	1.91	2.687(2)	152	$-x + 1, -y + 1, -z$
O(2w)—H(2wB)...O(2)	0.87	2.08	2.878(4)	153	$-x + 1, -y, -z$

мационные колебания которых наблюдаются в виде слабой полосы с максимумом около 1620 см^{-1} .

Ранее в литературе была описана люминесценция комплексов бифосфонатов цинка(II) с пиридилсодержащими лигандами, обусловленная $\pi-\pi^*$ -переходами внутри азотсодержащего гетероцикла ($\lambda_{\text{эм}} = 420\text{--}450\text{ нм}$, $\lambda_{\text{возб}} = 330\text{--}365\text{ нм}$) [8, 9]. Спектр люминесценции комплекса I содержит аналогичную широкую полосу эмиссии с максимумом при 408 нм ($\lambda_{\text{возб}} = 350\text{ нм}$) и квантовым выходом 4%. Координаты на диаграмме цветности $x = 0.6$, $y = 0.16$ (рис. 2). Полоса люминесценции свободных молекул H_4EDP наблюдается в области около 360 нм ($\lambda_{\text{возб}} = 320\text{ нм}$) [10], что позволяет исключить электронные переходы внутри дифосфонатного лиганда в качестве источника люминесценции комплекса I.

Таким образом, установлено, что использование дианиона 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты, способствующего формированию полиядерных структур, в присутствии дитопного 1,2-бис(2-пиридил-1,2,4-триазол-3-ил)этана в ре-

акции с ионами цинка(II) приводит к образованию биядерных фрагментов, связанных между собой в полимерную цепь спейсерированным триазолом. Примечательно, что в рассматриваемом комплексе спейсерированный триазольный лиганд проявляет мостиковую функцию. В то время как в ранее описанных комплексах H_2L демонстрировал только терминальный способ координации [4]. Очевидно, что дополнительное комплексообразование с этидроновой кислотой расширяет координирующие возможности спейсерированных триазолов, что может оказаться перспективным для целенаправленного получения полиядерных кластеров.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

РСА выполнен на оборудовании ЦКП ИОНХ РАН в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-13-00024).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гусев А.Н., Шульгин В.Ф., Кискин М.А. // Журн. структур. химии. 2019. Т. 60. № 3. С. 353.
2. Chi Y., Tong B., Chou P.-T. // Coord. Chem. Rev. 2014. 281. P. 1.
3. Ward M.D. // Chem. Commun. 2009. P. 4487.
4. Gusev A.N., Shul'gin V.F., Ryush I.O. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. P. 704.
5. Gusev A.N., Shul'gin V.F., Riush I.O. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2017. V. 456. P. 136.
6. Gusev A., Nemec I., Herchel R. et al. // Dalton Trans. 2019. V. 48. P. 3052.

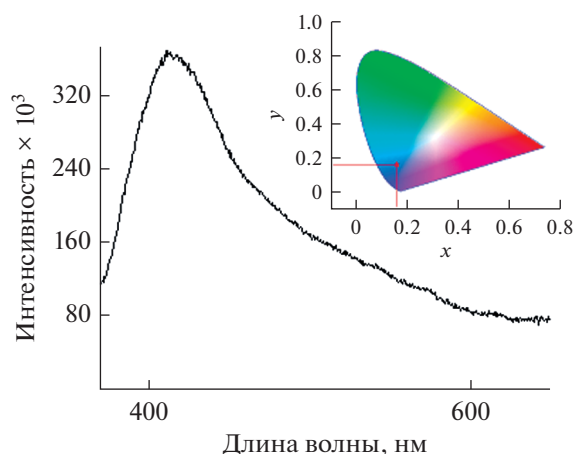


Рис. 2. Спектр люминесценции комплекса I и диаграмма цветности (вставка).

7. *Gusev A., Nemec I., Herchel R. et al.* // Dalton Trans. 2019. V. 48. P. 10526.
8. *Liu Hao-Hao, Ma Yu-Juan, Han Song-De et al.* // Dalton Trans. 2019. V. 48. P. 3955.
9. *Ma Yu-Juan, Han Song-De, Mu Ying et al.* // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 1650.
10. *Pan Jie, Ma Yu-Juan, Han Song-De* // Cryst. Growth Des. 2019. V. 19. P. 2919.
11. SMART (control) and SAINT (integration) Software. Version 5.0. Madison (WI, USA), Bruker AXS Inc., 1997.
12. *Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D.* // J. Appl. Cryst. 2015. V. 48. P. 3.
13. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
14. *Allen F.H., Kennard O., Watson D.G. et al.* // Perkin Trans. 2. 1987. V. 12. P. 1.
15. *Pan Ling-ling, Yuan Yi-Xuan, Xiao Y. et al.* // J. Mol. Struct. 2008. V. 892. P. 272.