

Д. М. Хоменко, Р. О. Дорощук, Р. Д. Лампека

Синтез та дослідження біядерного комплексу міді з етиловим ефіром 5-(2-піридил)-1,2,4-триазолілоцтової кислоти

(Представлено членом-кореспондентом НАН України М. С. Слободяником)

Синтезовано новий біядерний комплекс міді на основі етилового ефіру 5-(2-піридил)-1,2,4-триазолілоцтової кислоти (**HL**). Молекулярну та кристалічну будову $\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{NO}_3)_2$ встановлено методом РСА. За рахунок наявності в молекулі етилового ефіру 5-(2-піридил)-1,2,4-триазолілоцтової кислоти триазольного циклу ліганд входить до складу $\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{NO}_3)_2$ у депротонованій формі. Координаційне оточення міді в отриманому комплексі можна схарактеризувати як викривлений октаедр. Триазол у біядерному комплексі виконує роль містка між двома металоцентрами, а ліганд утворює два (N, N й N, O) хелатних цикли. Відстань Cu...Cu в отриманому комплексі становить 0,3945(1) нм.

Наявність у складі деяких гетероциклів фрагмента N–N робить можливим їх використання як місткових лігандів при синтезі координаційних сполук. Представниками такого класу органічних сполук є 1,2,4-триазоли. Але в більшості наукових публікацій з синтезу та вивчення властивостей координаційних сполук на основі вказаних азолів як лігандів використовувалися N-заміщені триазоли, зокрема похідні 3,5-ди(2-піридил)-4Н-1,2,4-триазолу [1–5]. Тому дослідження координаційних сполук на основі С-заміщених триазолів представляє як практичний, так і теоретичний інтерес.

Нами синтезовано та досліджено будову нового біядерного комплексу міді на основі етилового ефіру 5-(2-піридил)-1,2,4-триазолілоцтової кислоти (**HL**).

Об'єкти та методи дослідження. Етиловий ефір 5-(2-піридил)-1,2,4-триазолілоцтової кислоти було синтезовано шляхом конденсації гідразиду піколінової кислоти з хлорогідратом моноімідоєфіру маленової кислоти [6, 7].

Комплекс отримували зливанням метанольних розчинів ліганду та солі металу в молярному співвідношенні 2 : 1. З розчину випадали сині кристали складу $\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{NO}_3)_2$, які відфільтровували, промивали метанолом і сушили на повітрі.

ІЧ-спектри синтезованих сполук в інтервалі 400–4000 cm^{-1} записували на приладі “Spectrum BX Perkin Elmer” (таблетки KBr). Віднесення коливальних частот виконували на підставі порівняльного дослідження ІЧ-спектрів комплексу та ліганду.

Експериментальний матеріал для розшифровки кристалічних структур було отримано на автодіфрактометрі Bruker Apex II CCD. Усі розрахунки виконано за допомогою програми SHELX [8, 9].

Результати та їх обговорення. В ІЧ-спектрі вільного ліганду спостерігається широка смуга в інтервалі 2450–2850 cm^{-1} , яка зумовлена валентними коливаннями $\nu_{(\text{N}-\text{H})}$ триазольного фрагмента, а її форма — утворенням міжмолекулярних водневих зв'язків у кристалі речовини. У випадку сполуки $\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{NO}_3)_2$ ця смуга відсутня, що свідчить про існування ліганду в комплексі в депротонованому стані. Смуги, що характерні для складноєфірної гру-

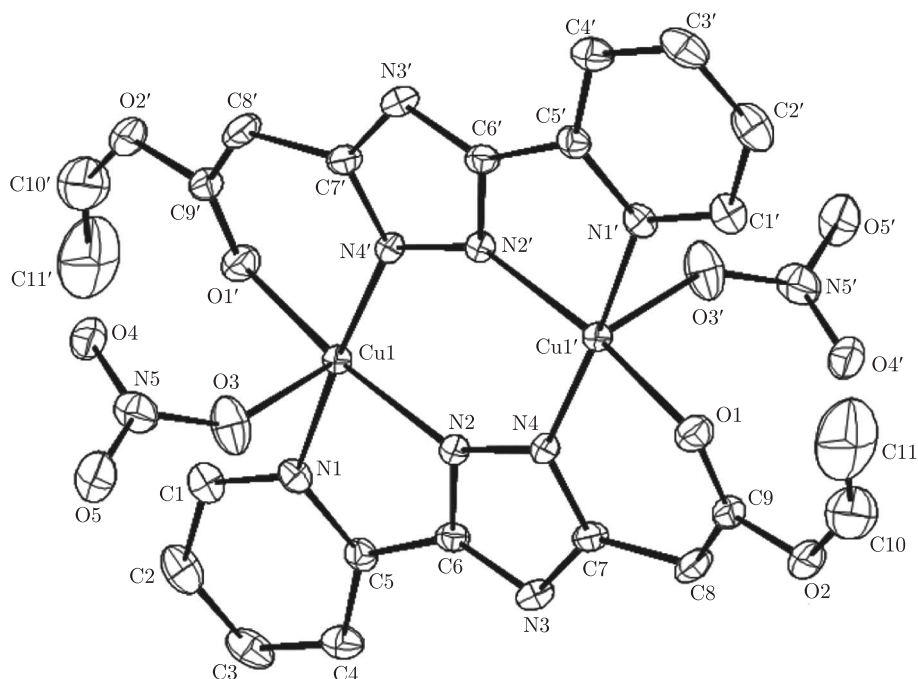


Рис. 1. Молекулярна будова комплексу $\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{NO}_3)_2$ (штрихом позначено атоми, що пов'язані з вихідним центром інверсії)

пи і зумовлені коливаннями $\nu(\text{C}=\text{O})$ й $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ у вільному ліганді, спостерігаються при 1739 й 1190 cm^{-1} відповідно. При координації $\nu(\text{C}=\text{O})$ дуже сильно зміщується в низькочастотну область і знаходиться при 1654 cm^{-1} , що вказує на значне подовження зв'язку $\text{C}=\text{O}$, а отже, на координацію ліганду до металу через кисень складноєфірної групи. Спричинені валентними коливаннями триазольного кільця смуги, що знаходяться в області $1380\text{--}1470 \text{ cm}^{-1}$, при координації ліганду металом зсуваються на $10\text{--}20 \text{ cm}^{-1}$ у високочастотну область.

Рентгеноструктурне дослідження показало, що сині кристали $\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{NO}_3)_2$ є триклінними. Параметри елементарної комірки (просторова група P-1) становлять: $a = 0,74436(3)$, $b = 0,76693(3)$, $c = 1,11107(5)$ нм, $\alpha = 88,145(2)$, $\beta = 74,432(2)$, $\gamma = 85,926^\circ$, $V = 0,60941(4) \text{ nm}^3$.

У кристалічному стані сполука $\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{NO}_3)_2$ є центросиметричним димером (рис. 1; табл. 1, 2). Ліганд, як припускалося з даних ІЧ спектроскопії, входить до складу комплексу в депротонованому стані. Власне за рахунок цього триазол виконує роль містка між двома металоцентрами, відстань $\text{Cu} \dots \text{Cu}$ дорівнює $0,3945(1)$ нм.

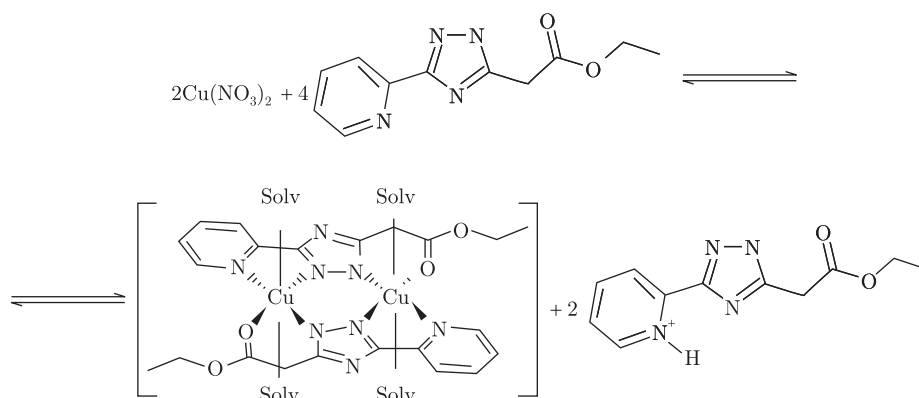
Координаційні поліедри атомів Cu можна охарактеризувати як викривлені квадратні піраміди, що утворені двома молекулами L^- в екваторіальних положеннях та доповнені

Таблиця 1

Зв'язок	Довжина, нм	Зв'язок	Довжина, нм
$\text{Cu}(1)\text{--N}(4)$	1,929(2)	$\text{C}(7)\text{--N}(4)$	1,334(4)
$\text{Cu}(1)\text{--N}(2)$	1,955(3)	$\text{C}(7)\text{--C}(8)$	1,490(4)
$\text{Cu}(1)\text{--O}(1)$	1,990(2)	$\text{C}(8)\text{--C}(9)$	1,493(5)
$\text{Cu}(1)\text{--N}(1)$	2,015(2)	$\text{C}(9)\text{--O}(1)$	1,226(4)
$\text{Cu}(1)\text{--O}(3)$	2,251(2)	$\text{N}(2)\text{--N}(4)$	1,357(3)

Таблиця 2

Валентний кут	Значення валентного кута, град	Валентний кут	Значення валентного кута, град
N(4)–CU(1)–N(2)	96,23(10)	N(4)–C(7)–C(8)	123,1(3)
N(4)–CU(1)–O(1)	88,80(10)	C(9)–C(8)–C(7)	116,3(3)
N(2)–CU(1)–N(1)	80,60(10)	O(2)–C(9)–C(8)	127,0(3)
O(1)–CU(1)–N(1)	92,71(10)	C(9)–O(1)–CU(1)	127,1(2)
N(4)–N(2)–CU(1)	138,0(2)	C(7)–N(4)–CU(1)	128,5(2)
N(2)–N(4)–CU(1)	125,7(2)		

Рис. 2. Схема синтезу $\text{Cu}_2(\mathbf{L})_2(\text{NO}_3)_2$

нітрат іоном в аксіальних положеннях. Зв'язок $\text{Cu}(1)–\text{O}(3)$ 0,2251(2) нм подовжений в порівнянні з $\text{Cu}(1)–\text{O}(2')$ 0,1990(2) нм і $\text{Cu}(1)–\text{N}$ 0,1929–0,2015(2) нм. Відхилення валентних кутів при атомі $\text{Cu}(1)$ від ідеальних значень 90,0 й 180,0 варіюються в інтервалі від 0,3 до 19,6°. Нітрат аніони в даній структурі розпорядковані по трьох позиціях.

Цікаво, що максимальна кількість біядерного комплексу утворюється при співвідношенні метал : ліганд один до двох. Це можна пояснити таким чином: ліганд входить до складу комплексу в депротонованому стані, а отже, в процесі реакції нагромаджується певна кількість іонів водню, що зсувають рівновагу в бік утворення вихідних речовин. Але при додаванні надлишку ліганду, який може виступати як кислота, так і основа, рівновага практично повністю зміщується в бік утворення продукту не при стехіометричному співвідношенні компонентів 1 : 1, а при дворазовому надлишку **HL** (рис. 2).

Отже, на основі етилового ефіру 5-(2-піридил)-1,2,4-триазолілоцтової кислоти (**HL**) було синтезовано комплекс міді складу $\text{Cu}_2(\mathbf{L})_2(\text{NO}_3)_2$. За даними рентгеноструктурного аналізу, отримана координаційна сполука є біядерною, в якій відстань $\text{Cu} \dots \text{Cu}$ становить 0,3945(1) нм.

1. Kitchen J. A., Brooker S. Spin crossover in iron(II) complexes of 3,5-di(2-pyridyl)-1,2,4-triazoles and 3,5-di(2-pyridyl)-1,2,4-triazolates // *Coord. Chem. Rev.* – 2008. – **252**, No 18–20. – P. 2072. – 2092.
2. Keij F. J., Graaff R. A. G., Haasnoot J. G., Reedijk J. Synthesis and co-ordination chemistry of a novel dinucleating chelating triazole ligand. The crystal structure of bis- μ -[4-amino-3,5-bis(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole- N' , μ - N^1 , μ - N^2 , N'']-bis[aquachloro-nickel(II)] dichloride tetrahydrate // *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* – 1984. – No 10. – P. 2093. – 2097.
3. Klingele M. H., Noble A., Boyd P. D. W., Brooker S. Synthesis and X-ray crystal structures of some mononuclear and dinuclear complexes of 4-isobutyl-3,5-di(2-pyridyl)-4H1,2,4-triazole // *Polyhedron.* – 2007. – **26**, No 2. – P. 479–485.

4. Джоуль Дж., Миллс К. Химия гетероциклических соединений. – Москва: Мир, 2004. – 728 с.
5. Романенко Г. В., Бушнев М. Б., Бармин М. И. и др. Синтез и кристаллическая структура комплекса (batre)[CuBr₄], где batre – бис-1,1'-(4-амино-1,2,4-триазоли)этан // Журн. структ. химия. – 2003. – 44, № 2. – С. 347–350.
6. Органикум. – Москва: Мир, 1992. – Т. 2. – 474 с.
7. Рубцов М. В., Байчиков А. Г. Синтетические химико-фармацевтические препараты. – Москва: Медицина, 1971. – 329 с.
8. Sheldrick G. M. SADABS: Program for scaling and correction of area detector data. – Göttingen: Univ. of Göttingen, 1996.
9. Carruthers J. R., Watkin D. J. A weighting scheme for least-squares structure refinement // Acta Crystallogr. (A). – 1979. – 35, No 3. – P. 698–699.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 15.11.2011

Д. Н. Хоменко, Р. А. Дорошук, Р. Д. Лампека

Синтез и исследование биядерного комплекса меди с этиловым эфиром 5-(2-пиридил)-1,2,4-триазолилуксусной кислоты

Синтезирован новый биядерный комплекс меди на основе этилового эфира 5-(2-пиридил)-1,2,4-триазолилуксусной кислоты (**HL**). Молекулярное и кристаллическое строение Cu₂(**L**)₂(NO₃)₂ определено методом РСА. За счет присутствия в молекуле этилового эфира 5-(2-пиридил)-1,2,4-триазолилуксусной кислоты триазольного цикла лиганд входит в состав Cu₂(**L**)₂(NO₃)₂ в депротонированной форме. Координационное окружение меди в полученном комплексе можно охарактеризовать как искривленный октаэдр. Триазол в биядерном комплексе исполняет роль мостика между двумя металлоцентрами, а лиганд образует два (N,N и N,O) хелатных цикла. Расстояние Cu...Cu в полученном комплексе составляет 0,3945(1) нм.

D. M. Khomenko, R. O. Doroschuk, R. D. Lampeka

Synthesis and investigation of the binuclear copper complex with 5-(2-pyridyl)-1,2,4-triazolylacetic acid ethyl ester

A new copper dinuclear complex with 5-(2-pyridyl)-1,2,4-triazolylacetic acid ethyl ether (**HL**) has been synthesized. The synthesized compound is characterized by single crystal X-Ray diffraction. In Cu₂(**L**)₂(NO₃)₂, copper has a distorted octahedral N₃O₃ coordination sphere. The proton attached to a triazole ring makes it prone to the deprotonation. In Cu₂(**L**)₂(NO₃)₂ 5-(2-pyridyl)-1,2,4-triazolylacetic acid, ethyl ether acts as an anionic ligand. The Cu(II) centers are bridged by the two triazole moieties, and the ligand forms two (N,N and N,O) bidentate chelates. The distance Cu...Cu in the obtained complex is 0.3945(1) nm.