

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА МОНОЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА МЕДИ(II) С N²,N⁶-БИС(6-(ПИРИДИН-2-ИЛ-АМИНО)ПИРИДИН-2-ИЛ)ПИРАЗИН-2,6-ДИАМИНОМ

Р.Г.Исмайылов

Тайванский национальный университет

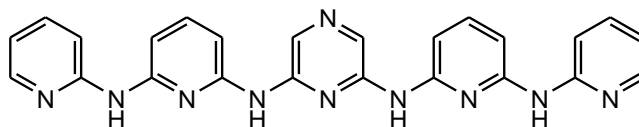
Синтезирован новый моноядерный комплекс меди(II) с N²,N⁶-бис(6-(пиридин-2-ил-амино)пиридин-2-ил)пирозин-2,6-диамином (H₄N₉-mpz). На основании рентгеноструктурных исследований определена молекулярная и кристаллическая структура комплекса. Показано, что H₄N₉-2mpz координируется к Cu(II) как пятидентатный “змеевик” (спираль). Обнаружено образование водородных связей между аминными группами комплекса и перхлоратными анионами.

Олиго-α-пиридиламины привлекают внимание химиков с возрастающим интересом с 1991 года из-за их способности образовывать так называемые “линейные металл-стринговые (шнуроподобные) комплексы” (ЛМСК) [1-3]. ЛМСК являются важными объектами для фундаментальных исследований взаимодействия металл-металл. Они являются также веществами, обладающими потенциальными возможностями для создания “металлических проводников” на молекулярном уровне [4-6]. Олиго-α-пиридиламины также способны к образованию моно- и биядерных комплексов, а также координационных полимеров [7,8]. В этом случае аминные группы лиганда не депротонируются, как это имеет место в образовании “ЛМСК”, и обычно остаются некоординированными с ионами металла.

Соединения, обладающие подобными свободными NH-группами, могут действовать как сильные доноры при образовании водородных связей.

В свою очередь водородная связь играет важную роль в биологических системах, химии высокомолекулярных соединений и формировании кристаллов [9-11]. Они участвуют в создании новых функциональных материалов, имеющих 2D и 3D структуры.

В настоящей работе описаны синтез, структура и магнитные свойства моноядерного комплекса меди(II) с пирозинзамещенным пентапиридилтетрааминовым лигандом – H₄N₉-mpz, и показана способность этой системы к образованию водородных связей.



H₄N₉-mpz.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры снимали на Varian 640-IR FT-IR спектрометре, образцы готовили в виде таблеток с KBr. Молярную магнитную восприимчивость измеряли с помощью установки SQUID с внешним магнитным

полем 2000 Гс. Элементный состав синтезированных комплексов определялся на приборе Perkin-Elmer CHN 2400.

Синтез лиганда H₄N₉-mpz и его линейных, содержащих девять ионов хрома

комплексов $[\text{Cr}_9(\mu_9\text{-N}_9\text{-mpz})_4\text{X}_2]$, (где $\text{X}=\text{Cl}$, NCS), были опубликованы в наших предыдущих работах [12,13].

$[\text{Cu}(\text{H}_4\text{N}_9\text{-mpz})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$.

Смесь 0.001 моля (0.448 г) $\text{H}_4\text{N}_9\text{-mpz}$ и 0.001 моля (0.370 г) $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 25 мл метанола перемешивали в течение 24 часов при комнатной температуре. После этого смесь отфильтровывали для удаления непрореагировавших исходных продуктов. Из фильтрата при медленной диффузии диэтилового эфира через неделю получены монокристаллы комплекса меди(II), пригодные для рентгеноструктурного анализа. Выход 45% (0.320 г). $T_{\text{пл.}} > 250^\circ\text{C}$. ЭА, для $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{CuN}_{10}\text{O}_8$:

Найдено, % : С 40.73, Н 2.97, N 19.56.

Вычислено, % : С 40.55, Н 2.84, N 19.70.

Рентгеноструктурные данные получены на автоматическом дифрактометре "NONIUS Каппа CCD" на молибденовом

излучении с графитовым монохроматором при температуре 150(2) К. Дифрактометр был снабжен жидко-азотным низкотемпературным контролирующим устройством. Параметры ячейки уточнены по программе "DENZO-SMN". Для расшифровки и уточнения структуры использовались программы "SHELXS-97" [14] и "SHELXL-97" [15].

Детали рентгеноструктурного эксперимента и основные кристаллографические данные комплекса меди (II) приведены ниже: эмпири. формула $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{CuN}_{10}\text{O}_{10}$; $M_{\text{вес}} = 775.02$; моноклинная, пространственная группа $\text{C}2/c$, размеры элементарной ячейки: $a = 22.3263(4)$, $b = 9.5935(2)$, $c = 15.0576(3)$ Å; $\beta = 102.9853(11)^\circ$; объем = $3142.67(11)$ Å³, $Z = 4$; плотность(вычис.) = 1.638 мг/м³; коэф.поглощ. = 0.938 мм⁻¹; размер кристалла: $0.45 \times 0.22 \times 0.17$ мм³; диапазон $\theta \sim 1.87 - 27.50^\circ$; число рефлексов 16661, независимых рефлексов 3616 [$R(\text{int}) = 0.0414$]; R_1 -фактор = 0.0388, $wR2[I > 2\sigma(I)] = 0.1057$, $R_1 = 0.0519$, $wR2 = 0.1131$; GOF = 1.021.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно рентгеноструктурным исследованиям, в кристаллической структуре $[\text{Cu}(\text{H}_4\text{N}_9\text{-mpz})]^{2+}$ координационный полиэдр атома меди(II) представляет собой тригональную бипирамиду, в экваториальной плоскости которой расположены атомы азота N(3), N(3A), и N(5) (рис. 1). Расстояния Cu-N изменяются в интервале 1.9964(19)-2.019(3) Å. Тригональная координация достраивается до бипирамидальной двумя другими связями: Cu-N(1) и Cu-N(1A). (Расстояние Cu-N(1) или Cu-N(1A) 2.0844(19) Å). Выбранные межатомные расстояния и валентные углы комплекса меди(II) даны в таблице 1.

$\text{H}_4\text{N}_9\text{-mpz}$ координируется к Cu(II) как пятидентатный спиралевидный лиганд,

используя при этом пиридиновые и пиразиновые атомы азота. В то же время, атомы азота NH-аминных групп в координации с ионом меди(II) не участвуют. Кристаллическая структура комплекса Cu(II) показана на рис.1.

Кристаллографическая C_2 -ось второго порядка проходит через N(6)—N(5)—Cu цепи. Все ароматические циклы $\text{H}_4\text{N}_9\text{-mpz}$ плоские и отклонение от плоскости атомов составляет в среднем 0.014 Å. Двугранные углы между соседними пиридиновыми или же пиразиновыми и пиридиновыми плоскостями, такие как Pz(N1)—Py(N3) и Py(N3)—Pz(N5), находятся в пределах 22.24° и 17.61° соответственно.

Cu—N(3A)

1.9964(19)

Cu—N(3)

1.9964(19)

Cu–N(5)	2.019(3)	Cu–N(1)	2.0844(19)
Cu–N(1A)	2.0844(19)		
N(3A)–Cu–N(3)	174.91(11)	N(3A)–Cu–N(5)	92.55(5)
N(3)–Cu–N(5)	92.55(5)	N(3A)–Cu–N(1)	89.28(7)
N(3)–Cu–N(1)	87.91(8)	N(5)–Cu–N(1)	123.45(5)
N(3A)–Cu–N(1A)	87.91(7)	N(3)–Cu–N(1A)	89.28(7)
N(5)–Cu–N(1A)	123.45(5)	N(1)–Cu–N(1A)	113.11(11)

Таб.1
Выбранные
углы
между
тонами

расстояния и валентные углы комплекса Cu(II)

Операции симметрии: $A = -x + 1, -y, z$.

Атомы азота свободных аминных групп комплекса Cu(II) являются отличными донорами для водородных связей. Действительно, все NH-группы комплекса образуют N–H...O водородные связи с перхлоратными (ClO_4^-) анионами (Рис. 2). При этом за счет водородных связей, таких как N(2)...O(1) (2.920 Å) и N(4)...O(3) (2.959 Å), мономерный комплекс Cu(II) присоединяется к 1D цепи по направлению с оси.

В ИК-спектре комплекса Cu(II) в области 1450–1650 см^{-1} наблюдаются интенсивные полосы поглощения, которые относятся к C=C и C=N колебаниям ароматического кольца лиганда. Группа

полос поглощения в области 3201–3418 см^{-1} была отнесена к валентным колебаниям NH-группы, которая исчезает в случае образования ЛМСК, где депротонизация NH-группы предшествует комплексообразованию [14]. Сопоставление ИК-спектров $\text{H}_4\text{N}_9\text{-mpz}$ и комплекса Cu(II) показывает, что новые полосы поглощения при 1117 и 1086 см^{-1} могут быть отнесены к колебаниям перхлоратных анионов.

Значение $\mu_{\text{эфф.}}$ комплекса меди(II) при 300 К (1.92 М.Б.) соответствует парамагнетизму одного неспаренного электрона ($S=1/2$) с небольшим вкладом спин-орбитального взаимодействия.

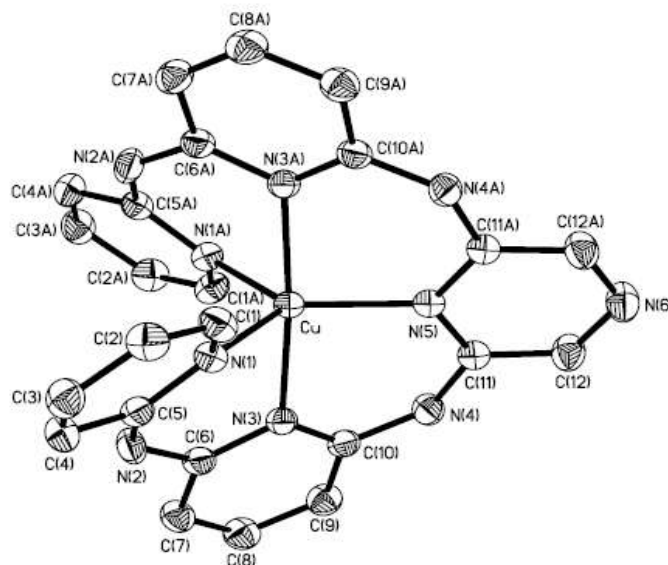


Fig. 1: The molecular structure of IC10742, thermal ellipsoids drawn at the 50% probability.

Рис.1. Кристаллическая структура комплекса меди(II) $[\text{Cu}(\text{H}_4\text{N}_9\text{-2pz})]^{2+}$. Водородные атомы опущены для ясности и вероятность тепловых эллипсоидов на уровне 50%.

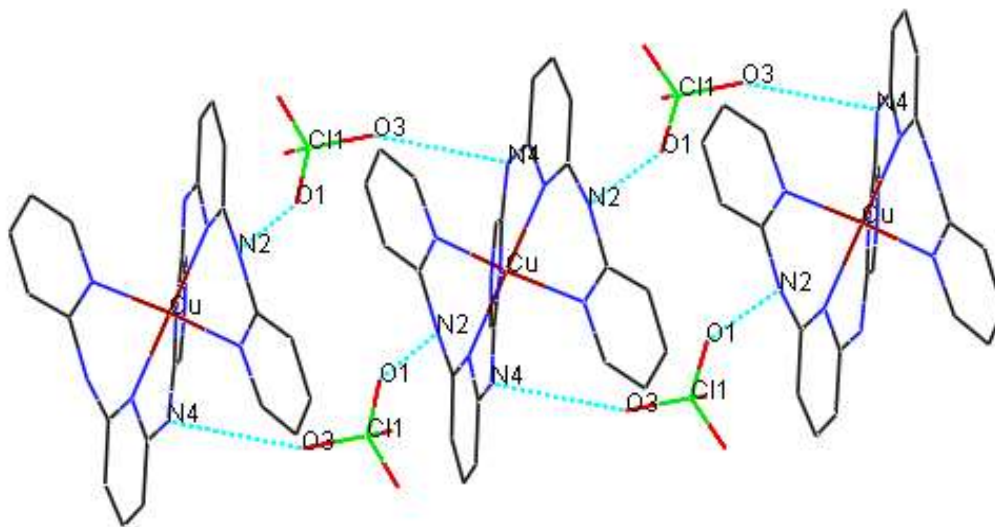


Рис.2. 1D цепная структура комплекса $[\text{Cu}(\text{H}_4\text{N}_9\text{-mpz})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$, образованная водородными связями. Водородные атомы опущены для ясности.

Таким образом, впервые синтезирован новый моноядерный комплекс меди(II) с $\text{H}_4\text{N}_9\text{-mpz}$ лигандом. Определена кристаллическая структура, изучены спектральные и магнитные свойства этого комплекса. Показано, что в комплексе $[\text{Cu}(\text{H}_4\text{N}_9\text{-mpz})]^{2+}$ координационный полиэдр атома меди(II) представляет собой

тригональную бипирамиду. Найдено, что аминные атомы азота не участвуют в координации с металлом, однако они образуют водородные связи с перхлоратными (ClO_4^-) анионами и способствуют образованию высокомолекулярного соединения, имеющего 1D структуру.

ЛИТЕРАТУРА

1. E.-C. Yang, M.-C. Cheng, M.-S. Tsai and S.-M. Peng, *Chem. Commun.*, **1994**, 2377–2378.
2. J. F. Berry, F. A. Cotton, T. Lu, C. A. Murillo, B. K. Roberts and X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 7082–7096.
3. R.H. Ismayilov, W.-Z. Wang, G.-H. Lee, R.-R. Wang, I.P.-H. Liu, C.-Y. Yeh and S.-M. Peng, *Dalton Trans.*, **2007**, 2898–2907.
4. J. F. Berry, F. A. Cotton, L. M. Daniels and C. A. Murillo, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 3212–3213.
5. S.-Y. Lin, I.-W. P. Chen, C.-H. Chen, M.-H. Hsieh, C.-Y. Yeh, T.-W. Lin, Y.-H. Chen and S.-M. Peng, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 959–964.
6. I.-W. P. Chen, M.-D. Fu, W.-H. Tseng, J.-Y. Yu, S.-H. Wu, C.-J. Ku, C.-H. Chen and S.-M. Peng, *Angew. Chem Int. Ed. Engl.*, **200**, 5414–5418.
7. R.H. Ismayilov, W.-Z. Wang, G.-H. Lee,

- and S.-M. Peng, *Dalton Trans.*, **2006**. 478–491.
8. W.-Z. Wang, R.H.Ismayilov, G.-H. Lee, H.-T. Wang, R.-R. Wang, and S.-M. Peng, *Eur.J. Inorg. Chem.* **2008**. 312–321.
 9. S.Ferlay, W.Hosseini. Crystalline molecular alloys. *Chem. Commun.* 2004. 788–789.
 10. P.Dechambenoit, S.Ferlay, M.W. Hosseini. From tectons to composite crystals. *Cryst. Grows Des.* 2005. 5. 2310–2312.
 11. T.L.Nguyen, F.W.Fowler, J.W.Lauher. Commensurate and Incommensurate Hydrogen Bonds. An Exercise in Crystal Engineering. *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123. 11057–11064.
 12. R.H.Ismayilov, W.-Z.Wang, G.-H. Lee and S.-M.Peng, "Linear nonachromium(II) complexes: the longest chromium metal string complex", *Annual Meeting of Chemistry Society located at Taipei, Kaohsiung, Taiwan.* 2005.
 13. R.H.Ismayilov, W.-Z.Wang, Rui-Ren Wang, Chen-Yu Yeh, Gene-Hsiang Lee and Shie-Ming Peng, "Four quadruple metal-metal bonds lined up: Linear nonachromium(II) metal string complexes", *Chem. Commun.*, **2007**. 1121–1123.
 14. G.M.Sheldrick, *SHELXS-97, Program for solution of crystal structures, University of Göttingen, Germany.* **1997**.
 15. G.M.Sheldrick, *SHELXL-97, Program for refinement of crystal structures, University of Göttinge., Germany.***1997**.

MİS (II)-nin N^2, N^6 -BİS(6-PİRİDİN-2-İL-AMİNO)PİRİDİN-2-İL) PİRAZİN-2,6-DİAMİNLƏ BİRNVƏLİ KOMPLEKSİNİN QURULUŞU VƏ XASSƏLƏRİ

R.H.İsmayilov

Mis (II)-nin N^2, N^6 -bis(6-piridin-2-il-amino)piridin-2-il) pirazin-2,6-diaminlə birnövəli kompleksi (H_4N_9 -mpz) sintez edilib. Rentgenstruktur tədqiqatlar əsasında kompleksin molekulyar və kristallik quruluşu təyin edilib. Göstərilib ki, H_4N_9 -mpz Cu(II)-yə beşdentatlı spiral boru kimi koordinasi olunur. Kompleksin amin qrupları ilə perxlorat anionları arasında hidrogen əlaqələrin əmələ gəlməsi müəyyən edilib.

THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF MONONUCLEAR COMPLEX OF COPPER (II) WITH N^2, N^6 -BIS (6-PYRIDINE-2-IL-AMINE) PYRIDINE-2- IL) PYRAZINE-2,6-DIAMINE

R.H.Ismayilov

A new mononuclear copper (II) complex with N^2, N^6 -bis(6-(pyridine-2-ilamine) pyridine-2-il) pyrazine-2,6-diamine(H_4N_9 -mpz) is synthesized. On the basis of X-ray diffraction studies it revealed molecular and crystalline structure of the complex. It showed that H_4N_9 -2mpz is coordinated to Cu (II) as pentadentate spiral. Formation of hydrogen bonds between amine groups of complex and perchlorate anions has been discovered.

