

УДК 541.49+546.562

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, СПЕКТРАЛЬНЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) С ПИРАЗИН-ЗАМЕЩЕННЫМ ТРИПИРИДИЛДИАМИНОВЫМ ЛИГАНДОМ**Р.Г.Исмайылов**

*Тайваньский Национальный Университет
Институт химических проблем Национальной АН Азербайджана
AZ 1143 Баку, пр.Г.Джавида, 29; e-mail: itpcht@lan.ab.az*

Исследовано взаимодействие $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с пиразин-замещенным трипиридилдиаминовым лигандом – H_2dpzpd и синтезированы новые комплексы меди(II). Определена кристаллическая структура, спектральные и магнитные свойства этих комплексов. Найдено, что координационный полиэдр иона меди(II) в обоих комплексах – искаженная квадратная-пирамида, в экваториальной плоскости которой расположены три атома азота лиганда и кислородный атом соответствующего координированного аниона. Обнаружено образование межмолекулярных водородных связей.

Ключевые слова: *моноядерные комплексы меди, пиразин-замещенный трипиридилдиаминовый лиганд*

Олиго- α -пиридиламины являются удобными лигандами для синтеза линейных металл-стринговых (нитяных) комплексов [1,2]. В свою очередь стринговые комплексы имеют потенциальную возможность для применения их в качестве проводниковых материалов на молекулярном уровне, а также в катализе, электронике и магнетохимии [3,4]. Нами синтезированы серии пиразин-замещенных аналогов олиго- α -пиридиламинов. Они были успешно применены для получения ранее недоступных металл-стринговых комплексов [5,6]. Пиразин-замещенные олиго- α -пиридиламиновые лиганды являются также эффективными лигандами для

синтеза 1D-, 2D- и 3D- координационных полимеров [7,8]. При взаимодействии $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с симметричными и несимметричными пиразин-замещенными N,N'-бис(α -пиридил)-2,6-диаминопиридинами (PMN5) получены и структурно-характеризованы координационные полимеры [7]. Насколько нам известно, взаимодействие других солей меди(II), кроме перхлоратных, с пиразин-замещенными лигандами не исследовано.

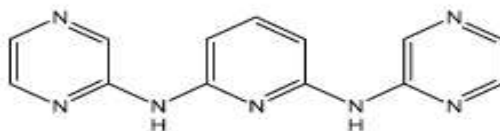
В данной статье описаны синтез, структура и магнитные свойства моноядерных комплексов меди(II), полученных при взаимодействии $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с H_2dpzpd лигандом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез лиганда H_2dpzpd , его металл-стринговых комплексов и координационных полимеров был представлен в наших предыдущих работах [7,9].

H_2dpzpd лиганд был синтезирован

сочетанием 2,6-дибромопиридина с аминопиразином в кипящем бензоле под аргоном с использованием каталитической системы, состоящей из $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, BINAP и $t\text{-BuOK}$ [7].



N,N'-Di(pirazin-2-yl)pyridin-2,6-diamin (H_2dpzpd)

Моноядерные комплексы меди (II) получали прямой реакцией $Cu(CF_3COO)_2$ или же $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ с H_2dpzpd в метаноле.

$Cu(H_2dpzpd)(CF_3COO)_2$ (1). 0.001 моля (0.265 г) H_2dpzpd в 50 мл метанола, смешивали с раствором 0.001 моля (0.319 г) $Cu(CF_3COO)_2$ в 20 мл воды и перемешивали на магнитной мешалке в течение 12 часов при комнатной температуре. После окончания реакции смесь отфильтровывали, и фильтрат упаривали в вакууме до минимального объема. Из полученного светло-голубого раствора при стоянии выпадали игольчатые кристаллы голубого цвета комплекса **1**, пригодные для рентгеноструктурного анализа. Выход 64 % (0.355 г). $T_{пл.} > 250^\circ C$. Элементный анализ, для $C_{17}H_{11}CuF_6N_7O_4$:

Найдено, % : C 36.45 H 2.33 N 18.00.
Вычислено, % : C 36.80 H 2.00 N 17.67.

$Cu(H_2dpzpd)(NO_3)_2$ (2). Смесь 0.001 моля (0.265 г) H_2dpzpd и 0.001 моля (0.242 г) $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ в 100 мл метанола перемешивали на магнитной мешалке в течение 12 часов при комнатной температуре. После этого смесь отфильтровывали для удаления непрореагировавших исходных продуктов и концентрировали под вакуумом. После стояния этого раствора в течение недели выпадали кристаллы комплекса **2** в виде призм

голубого цвета, пригодные для рентгеноструктурного анализа. Выход 56 % (0.254 г). Элементный анализ, для $C_{13}H_{11}CuN_9O_6$:

Найдено, % : C 34.62 H 2.73 N 28.02.
Вычислено, % : C 34.48 H 2.45 N 27.67.

ИК-спектры снимали на Perkin Elmer FT-IR спектрометре – Spectrum 100 в диапазоне $400-4000\text{ см}^{-1}$, образцы готовили в виде таблеток с KBr. Молярную магнитную восприимчивость измеряли с помощью установки SQUID внешним магнитным полем 1000 Гс. Элементный состав синтезированных комплексов определялся на приборе Perkin-Elmer CHN 2400.

Рентгеноструктурные данные получены на автоматическом дифрактометре “BRUKER SMART APEXCCD area detector” с молибденовым излучением и графитовым монохроматором при температуре 150(2) К для **1** и при 100(1) для **2**. Параметры ячейки уточнены с помощью программ “BRUKER SAINT” и “BRUKER SMART” для комплексов **1** и **2**, соответственно. Для расшифровки и уточнения структуры использовались программы “SHELXS-97” /10/ и “SHELXL-97” /11/.

Кристаллы комплекса **1** отнесены к триклинной сингонии, пространственная группа P-1, кристаллы комплекса **2** характеризуются орторомбической сингонией, пространственная группа Pna2(1).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллическая структура комплекса **1** показана на рис.1. Детали рентгеноструктурного эксперимента и кристаллографические данные этих комплексов приведены в табл. 1. Выбранные межатомные расстояния и валентные углы для комплексов даны в табл. 2.

H_2dpzpd в комплексах **1** и **2**

координируется к Cu(II) как тридентатный лиганд и принимает при этом *анти-анти-анти-анти* конформацию. Найдено, что в координации участвуют пиридиновые и пиразиновые атомы азота. В обоих комплексах аминные – NH атомы азота в координации с атомами металла не участвуют.

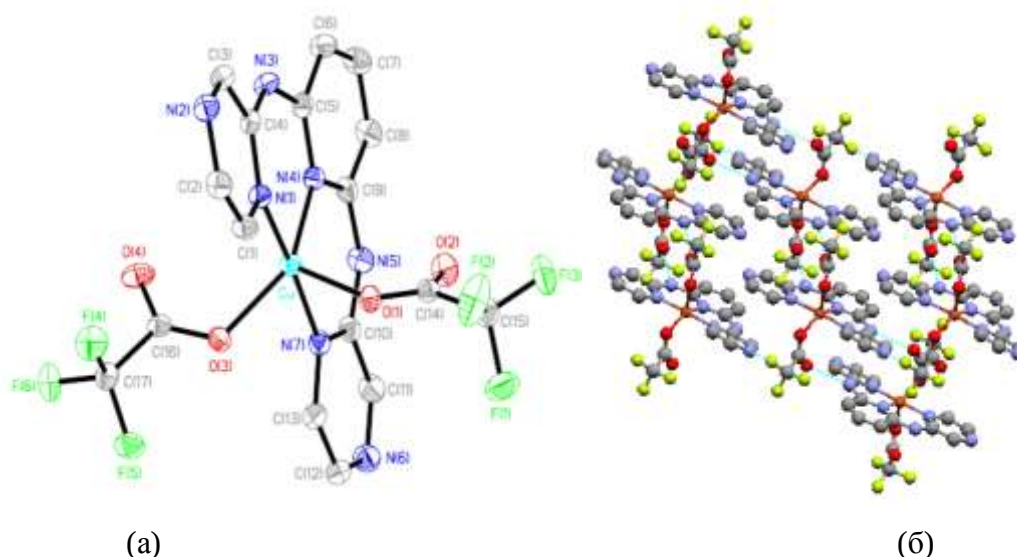


Рис.1. (а) Кристаллическая структура $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dpzpd})(\text{CF}_3\text{COO})_2]$ (1). (б) 2D структура комплекса (1), образованная водородными связями. Водородные атомы опущены для ясности и вероятность тепловых эллипсоидов на уровне 50%.

Согласно рентгеноструктурным исследованиям, в кристаллической структуре $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dpzpd})(\text{CF}_3\text{COO})_2]$ (1) атом меди(II) является пентакоординированным в квадратно-пирамидальной геометрии. В экваториальной плоскости координационного полиэдра меди(II) расположены три атома азота от пиразиновых и пиридиновых циклов и карбоксильный кислород от одного координированного аниона трифторуксусной кислоты. Расстояния Cu-N изменяются в интервале 1.9819–2.0506 Å. Квадратная координация меди(II) достраивается до пирамидальной за счет связывания атома кислорода от другого аниона трифторуксусной кислоты (Cu–O(1) = 2.1651(15) Å).

Подобная структура наблюдается также в случае комплекса $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dpzpd})(\text{NO}_3)_2]$ (2). Расстояния Cu–N попадают в область значений 1.954(4)–2.025(2) Å, обычно наблюдаемых в олиго- α -пиридиламиновых комплексах [12].

Наблюдается образование межмолекулярных водородных связей в случае комплекса 1. При этом наличие

межмолекулярных водородных связей между некоординированными аминными NH-группами лиганда и атомами кислорода и фтора аниона трифторуксусной кислоты, такими как N(5)···O(2) (2.768 Å), N(3)···O(4) (2.833 Å) и N(2)···F(5) (2.880 Å) приводит к образованию 2D супрамолекулярной структуры (рис.1(б)).

В случае комплекса 2, также наблюдается образование межмолекулярных водородных связей (N(7)···N(18) = 3.067 Å и N(14)···O(28) = 2.835 Å). Однако, в данном случае существование водородных связей приводит к образованию 3D супрамолекулярной структуры со сложным строением.

В ИК-спектре комплекса $\text{Cu}(\text{H}_2\text{dpzpd})(\text{CF}_3\text{COO})_2$, полосы при 1600 cm^{-1} относятся к $\nu_{\text{acc}}(\text{COO}^-)$ и 1400 cm^{-1} к $\nu_{\text{сим}}(\text{COO}^-)$ группам. Разность $\Delta\nu = \nu_{\text{acc}} - \nu_{\text{сим}}$ составляет 200 cm^{-1} , что указывает на монодентатный характер координации карбоксилатной группы. С другой стороны, полосы поглощения при 1380 и 1562 cm^{-1} в мономерном комплексе 2, были отнесены к симметричным и антисимметричным колебаниям группы NO_3 .

Таблица 1. Кристаллографические данные для комплексов 1 и 2.

Соединение	1	2
Эмпири. формула	C ₁₇ H ₁₁ CuF ₆ N ₇ O ₄	C ₁₃ H ₁₁ CuN ₉ O ₆
Молекуляр. вес	554.87	452.85
Сингония	Триклинная	Орторомбическая
Простр. группа	P-1	Pna2(1)
a [Å]	7.9550(6)	11.2049(6)
b [Å]	11.0869(9)	9.4634(5)
c [Å]	11.8349(9)	15.3814(8)
α [°]	71.381(2)°	90°
β [°]	81.221(2)°	90°
γ [°]	88.057(2)°	90°
Объем [Å ³], Z	977.45(13), 2	1630.99(15), 4
Плотность (вычис. г/см ³)	1.885	1.844
Коэф. поглощен. [мм ⁻¹]	1.219	1.400
Размер кристалла, [мм]	0.70×0.12×0.05	0.20×0.18×0.14
Диапазон, в град	1.94-27.50	2.53-26.36
Число рефлексов	12762	13156
Независимые рефлексy	4487 ($R_{int}=0.0294$)	3038 ($R_{int}=0.0520$)
R_1 -фактор	0.0348	0.0340
Rw_2 [I>2 σ (I)]	0.0826	0.0783
R_1	0.0390	0.0437
Rw_2	0.0850	0.0835
GOF	1.070	1.064

Величины магнитных моментов при комнатной температуре для комплексов 1 и 2 равны 1.82 и 1.90 м.Б., соответственно. Найденные значения эффективных магнитных моментов ($\mu_{эфф.}$) для обоих комплексов соответствуют парамагнитному иону Cu(II) ($S=1/2$), содержащего небольшое количество орбитального вклада.

Полученные ранее нами результаты по синтезу, строению и свойствам комплексов меди(II) с пиаэин-замещенными аналогами трипиридил-диаминового лиганда показали, что взаимодействие перхлората меди(II) с H₂dpzpda лигандом приводит к образованию 2D координационного полимера. Хотя этот комплекс имеет два разных металлических центра, их окружение

вокруг каждого иона металла является гексакоординированным [7]. Однако, взаимодействие H₂dpzpdа с Cu(CF₃COO)₂ или же Cu(NO₃)₂ · 3H₂O при подобных условиях приводит к образованию мооядерного комплекса меди(II), а не координационного полимера. Более того в отличие от вышеуказанного полимерного комплекса в обоих комплексах 1 и 2 атом меди (II) является пентакоординированным и находится в квадратно-пирамидальной геометрии, хотя все комплексы были получены практически в одинаковых условиях. По-видимому, в данном случае такая существенная разница связана с природой анионов исходных солей, которые были использованы при комплексообразовании.

Табл. 2. Выбранные межатомные расстояния (Å) и валентные углы (°) для комплексов **1** и **2**.

1			
Cu–N(1)	1.9871(18)	Cu–N(7)	1.9819(18)
Cu–N(4)	2.0506(18)	Cu–O(3)	2.0448(15)
Cu–O(1)	2.1651(15)		
N(7)–Cu–N(1)	172.68(7)	N(7)–Cu–O(3)	87.86(7)
N(1)–Cu–O(3)	86.38(7)	N(7)–Cu–N(4)	93.97(7)
N(1)–Cu–N(4)	93.31(7)	O(3)–Cu–N(4)	147.67(7)
N(7)–Cu–O(1)	90.74(6)	N(1)–Cu–O(1)	85.41(6)
O(3)–Cu–O(1)	96.30(6)	N(4)–Cu–O(1)	115.92(6)
2			
Cu–N(1)	1.954(4)	Cu–N(15)	1.958(4)
Cu–N(8)	2.025(2)	Cu–O(27)	2.123(7)
Cu–O(22)	2.389(5)		
N(1)–Cu–N(15)	173.62(13)	N(1)–Cu–N(8)	92.45(15)
N(15)–Cu–N(8)	93.79(15)	N(1)–Cu–O(27)	82.57(19)
N(15)–Cu–O(27)	91.66(19)	N(8)–Cu–O(27)	142.6(2)
N(1)–Cu–O(22)	91.38(13)	N(15)–Cu–O(22)	84.85(13)
N(8)–Cu–O(22)	137.90(14)	O(27)–Cu–O(22)	79.42(17)

Таким образом, изучено взаимодействие $\text{Cu}(\text{F}_3\text{CCOO})_2$ и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с H_2dpzpd лигандом и синтезированы новые комплексы меди(II). Показано, что в отличие от $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ эти соединения при взаимодействии с H_2dpzpd образуют мооядерные комплексы. Определена кристаллическая структура, спектральные и

магнитные свойства этих комплексов. Показано, что координационный полиэдр атома меди(II) в обоих комплексах – искаженная квадратная-пирамида. При этом анионы CF_3COO^- и NO_3^- занимают аксиальное положение. Обнаружено образование межмолекулярных водородных связей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yang E., Cheng M., Tsai M., Peng S. Structure of a Linear Unsymmetrical Trinuclear Cobalt(II) Complex with a Localized $\text{Co}^{\text{II}}\text{--Co}^{\text{II}}$ Bond: Dichlorotetrakis[μ_3 -bis(2-pyridyl)amido]-tricobalt(II) // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994. p. 2377-2378.
2. Berry J., Cotton F., Lu T. Molecular and Electronic Structures by Design: Tuning Symmetrical and Unsymmetrical Linear Trichromium Chains // *J. Am. Chem. Soc.*, 2004. v.126. p.7082-7096.
3. Lin S., Chen I., Chen C. et al. Effect of Metal-Metal Interactions on Electron Transfer: an STM Study of One-Dimensional Metal String Complexes // *J. Phys. Chem. B*. 2004. v.108. No 3. p.959-964.
4. Berry J., Cotton F., Daniels L., Murillo C. A Trinickel Dipyridylamido Complex with Metal-Metal Bonding Interaction: Prelude to Polynickel Molecular Wires and Devices. // *J. Am. Chem. Soc.*, 2002. v.124. No 13. p.3212-3213.
5. Ismayilov R., Wang W., Wang R. et al. Four quadruple metal-metal bonds lined up: linear nonachromium(II) metal string complexes // *Chem. Commun.*, 2007. p.1121-1123.
6. Wang W., Ismayilov R., Lee G. et al. The nano-scale molecule with the longest delocalized metal-metal bonds: linear heptacobalt(II) metal string complexes $[\text{Co}_7(\mu_7\text{-L})_4\text{X}_2]$ // *Dalton Trans.*, 2007. p.830-839.
7. Ismayilov R., Wang W., Lee G., Peng S. One-, two- and three-dimensional Cu(II) complexes built via new oligopyrazinediamine ligands: from antiferro-

- magnetic to ferromagnetic coupling // Dalton Trans., 2006. p.478-491.
8. Wang W., Ismayilov R., Lee G. et al. "Control of structure and magnetic interaction through ligand design: one-dimensional complexes from ferromagnetic to antiferromagnetic coupling" // Eur. J. Inorg. Chem., 2008. p.312-321.
 9. Wang W., Ismayilov R., Wang W. et al. "First stable reduced form of $[\text{Co}_5]^{+10}$: Fine tuning of linear pentacobalt(II) complexes containing delocalized metal-metal bonds through ligand modification" // Dalton Trans., 2008. p.6808-6816.
 10. G.M. Sheldrick, *SHELXS-97*, //Program for solution of crystal structures, University of Göttingen, Germany. **1997**.
 11. G.M. Sheldrick, *SHELXL-97*, // Program for refinement of crystal structures, University of Göttingen, Germany. **1997**.
 12. Исмайлов Р.Г. Синтез, кристаллическая структура, спектральные и магнитные свойства комплекса меди(II) с 6-фенил- N^2, N^4 -ди(пиразин-2-ил)-1,3,5-триазин-2,4-диамином. // Химические проблемы. 2009. №4. С.619-623.

MİS(II)-İN PİRAZİN ƏVƏZLİ TRİPİRİDİLDİAMİN LİGANDI İLƏ KOMPLEKSLƏRİNİN SİNTEZİ, KRİSTAL QURULUŞU VƏ MAQNİT XASSƏLƏRİ

R.H.İsmayilov

Pirazin əvəzli tripiridildiamin liqandından istifadə edərək Cu(II)-in birnövəli kompleksləri sintez olunmuş, onların kristal quruluşu və magnit xassələri öyrənilmişdir. Hər iki kompleksdə mis(II) ionunun təhrif olunmuş kvadrat-piramidal ətrafda yerləşdiyi müəyyən edilmişdir. H_2dpzpda -nin Cu(II)-ə tridentat liqand kimi koordinasiyası və amin qrup azot atomlarının koordinasiyada iştirak etməməsi aşkar edilmişdir.

Acar sözlər: misin birnövəli kompleksləri, pirazin əvəzli tripiridildiamin liqandı

SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURE, SPECTRAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF COPPER(II) WITH PYRAZINEMODULATED TRIPYRIDYLDIAMIN LIGAND COMPLEXES

R. H. Ismayilov

Through the reaction of the pyrazin-substituted tripyridyldiamine ligand we have obtained single crystals of mononuclear copper(II) complexes. The Cu(II) atom in both complexes a distorted square pyramidal geometry and H_2dpzpda coordinates to the Cu(II) as a tridentate ligand. The nitrogen atoms of amino groups are uncoordinated to Cu(II). Formation of inter-molecular hydrogen bonds has been established.

Keywords: mononuclear copper complexes, pyrazin-substituted tripyridyldiamine ligand

Поступила в редакцию 21.01.2012.