

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ НИТРАТА МЕДИ (II) С 1,4-БИС[БИС(3,5-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛ-1-ИЛ)МЕТИЛ]БЕНЗОЛОМ

Е.А. Нуднова, А.С. Потапов, А.И. Хлебников, Ван Цзидэ

Синтезированы комплексы нитрата меди (II) с битоппным бидентатным лигандом – 1,4-бис[бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)метил]бензолом при соотношении реагентов 1:1 и 1:2. Исследована структура полученных комплексов методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

ВВЕДЕНИЕ

1,4-бис[бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)-метил]бензол содержит в своем составе два хелатирующих фрагмента, и является, таким образом, битоппным бидентатным хелатным лигандом.

В связи с наличием двух координационных центров, на основе данного лиганда могут быть получены как биметаллические непалимерные комплексы, так и координационные полимеры, а также существует возможность синтеза монометаллических и гетеробиметаллических комплексов. Варьируя соотношение металл : лиганд и подбирая условия синтеза можно получать комплексы той или иной структуры.

Комплексные соединения на основе мультитоппных хелатных лигандов обладают необычной надмолекулярной структурой, что позволяет использовать их в качестве высокоэффективных катализаторов, сенсоров, молекулярных сит и ионообменников.

В настоящей работе нами были получены комплексы нитрата меди (II) с 1,4-бис[бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)метил]бензолом при соотношении реагентов 1:1 и 1:2. Структура полученных соединений исследована методами ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного и элементного анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры снимали на приборе Nicolet 5700 (в диапазоне 4000–400 см⁻¹) в таблетках KBr. Строение комплекса установлено методом рентгеноструктурного анализа (РСА) по стандартной методике на автоматическом четырехкрупном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенном двухкоординатным CCD детектором, при комнатной температуре с использованием излучения молибденового анода ($\lambda=0,71073 \text{ \AA}$) и графитового монохроматора. Интенсивности отражений

измерены методом ϕ -сканирования узких ($0,5^\circ$) фреймов до $2\theta = 52,8^\circ$. Поглощение учтено эмпирически по программе SADABS [1]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELX-97 [2]. Атомы водорода локализованы геометрически. Кристаллографические данные и параметры дифракционного эксперимента приведены в таблице 1.

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры комплекса $[\text{Cu}_2\text{L}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2$

Брутто-формула	$\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{Cu}_2\text{N}_{12}\text{O}_{16}$
Мол. масса	929,80
Температура, К	153(2)
Излучение (λ , Å)	0,71073
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	C2/c
a, Å	21,6357(16)
b, Å	11,1677(8)
c, Å	16,6397(14)
β , град.	107,693(2)
V, Å^3	3831,5(5)
Z	8
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1,612
μ , мм ⁻¹	1,197
F(000)	1920
Размеры кристалла, мм	0,67 × 0,62 × 0,44
Область сбора данных по θ , град.	3,04–27,48
Измерено отражений	16400
Независимых отражений	4362 ($R_{\text{int}} = 0,0702$)
Число уточняемых параметров	265
GOOF	1,060
R_1 (по $ F $ для отражений с $I > 2\sigma(I)$)	0,0870
wR_2 (по $ F ^2$ для всех отражений)	0,2685
Остаточная электронная плотность, е/Å ³	1,309

Таблица 2
Длины связей и углы между ними в молекулах комплекса 1

Связь	d, Å	Угол	$\theta, ^\circ$
Cu1-N1	1,977(5)	N1-Cu1-O1	174,5(2)
Cu1-N4	2,007(5)	N1-Cu1-O2	89,87(18)
Cu1-O1	1,978(4)	O1-Cu1-O2	88,24(18)
Cu1-O2	1,987(4)	N1-Cu1-N4	87,7(2)
Cu1-O3	2,237(5)	O1-Cu1-N4	92,7(2)
		O2-Cu1-N4	164,2(2)
		N1-Cu1-O3	97,3(2)
		O1-Cu1-O3	88,1(2)
		O2-Cu1-O3	96,33(17)
		N4-Cu1-O3	99,50(18)

Внутренняя сфера комплекса представлена двумя ионами меди, хелатированными бис(пиразол-1-ил)метановыми фрагментами органического лиганда. Каждый из ионов меди, кроме того, связан с монодентатным нитратом и двумя молекулами координационной воды. Электронейтральность комплекса обеспечивается двумя ионными нитратами

внешней координационной сферы. Таким образом, ионы меди в комплексе пентакоординированы, координационный полиэдр меди – квадратная пирамида. В экваториальной плоскости расположены два атома азота органического лиганда и два атома кислорода воды. Вершину пирамиды составляет атом кислорода нитрата.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sheldrick G.M., SADABS, Program for empirical X-ray absorption correction. Bruker-Nonius. –1990-2004.
2. Sheldrick G.M., SHELX-97 Release 97-2. University of Goettingen, Germany. – 1998.
3. Нуднова Е. А., Потапов А. С., Хлебников А. И., Огородников В. Д. Синтез битопных лигандов, содержащих фрагменты бис(пиразол-1-ил)метана // Журнал органической химии. 2007. Т. 43. Вып. 11. С. 1698-1702.
4. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир. 1991. – 536 с.

СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОВ 1,3-БИС(ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)ПРОПАНОВ С ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Г.А. Домина, А.С. Потапов, А.И. Хлебников, Ван Цзидэ

Синтезированы новые комплексы нитратов меди(II), кобальта(II) и никеля(II) с 1,3-бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)пропаном. По данным ИК-спектроскопии и величинам молярной проводимости установлено, что оба нитрат-иона входят в состав внутренней сферы комплексов и являются бидентатными. Выполнен рентгеноструктурный анализ комплекса с никелем, показано, что лиганд координирован бидентатно с образованием восьмичленного металлоцикла.

Бис(пиразол-1-ил)алканы являются бидентатными лигандами, способными образовывать комплексные соединения с ионами большинства переходных металлов [1]. Первые представители этого типа лигандов – бис(пиразол-1-ил)метаны были получены С. Трофименко в 1970 году [2]. Позднее были синтезированы производные 1,2-бис(пиразол-1-ил)этана [3]. Эти лиганды, содержащие одну или две метиленовые группы между пиразольными циклами, образуют хелатные комплексы с ионами металлов с образованием шести- и семичленных металлоциклов [4].

Лиганды с более длинным триметиленовым мостиком между гетероциклами – 1,3-бис(пиразол-1-ил)пропаны – изучены гораздо меньше. Благодаря своей гибкости, потенци-

ально эти лиганды могут образовывать как хелатные комплексы, так и координационные полимеры, в которых пиразольные циклы лиганда связаны с разными ионами металлов и играют роль мостиковых лигандов. В литературе описаны только комплексы первого типа. В работе [5] были синтезированы комплексы 1,3-бис(пиразол-1-ил)пропана (L^1) с хлоридами меди(II), цинка и кобальта(II), комплексы 1,3-бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)пропана (L^2) с хлоридами меди(II) и кобальта(II), а также комплекс 1,3-бис(5-метилпиразол-1-ил)пропана с нитратом меди(II) [5]. Во всех этих соединениях лиганды координированы бидентатно с образованием достаточно редко встречающихся восьмичленных хелатных циклов [5].