

УДК 546.47 + 547.79

СИНТЕЗ И МОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСА ЦИНКА И 3-(ПИРИДИН-2-ИЛ)-5-(2-САЛИЦИЛИДЕНИМИНОФЕНИЛ)-1Н-1,2,4-ТРИАЗОЛА

Гусев А.Н., Еременко И.Л., Кискин М.А., Шульгин В.Ф.

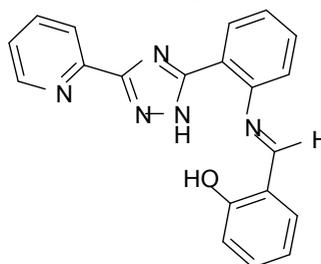
Описаны синтез и строение комплекса цинка с 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-салицилидениминофенил)-1Н-1,2,4-триазолом. Соединение исследовано методами элементного анализа, ИК и ПМР-спектроскопии. Строение комплекса установлено по данным прямого рентгеноструктурного анализа. Установлено, что после перекристаллизации из смеси ДМСО - этанол комплекс кристаллизуется в моноклинной сингонии. Пространственная группа $C2/c$, $a = 25,4055$; $b = 14,9389$; $c = 19,4304 \text{ \AA}$, $\beta = 96,0060^\circ$; $Z = 8$. Центральные атомы расположены на расстоянии $4,038 \text{ \AA}$ друг от друга. Перекристаллизация комплекса из диоксана не изменяет молекулярную структуру, изменяя кристаллическую решетку. Пространственная группа: $C2/c$, $a = 23,074$; $b = 13,869$; $c = 16,675 \text{ \AA}$; $\beta = 119,664^\circ$; $Z = 4$.

Ключевые слова: цинк, 1,2,4-триазол, рентгеноструктурный анализ.

ВВЕДЕНИЕ

1,2,4-Триазол и его производные представляют собой удобный класс лигандов для молекулярного дизайна полиядерных комплексов, обладающих широким спектром магнитных и оптических свойств. Подавляющее число координационных соединений 1,2,4-триазолов относятся к катионным комплексам, что является одной из причин их низкой растворимости в малополярных растворителях. Данный факт существенно затрудняет применение комплексов данного типа при создании новых материалов [1 – 3]. Одним из способов повышения растворимости комплексов может быть переход от ионных к молекулярным соединениям за счет варьирования природы заместителей в кольце 1,2,4-триазола.

В настоящем сообщении описан синтез и приведены результаты рентгеноструктурного исследования комплекса цинка с продуктом конденсации 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-аминофенил)-1Н-1,2,4-триазола и салицилового альдегида.



МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследуемое координационное соединение получено по следующей методике. Раствор 250 мг (2,1 ммоль) салицилового альдегида в 10 мл этанола добавили к раствору 472 мг (2 ммоль) 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-аминофенил)-1Н-1,2,4-триазола в 10 мл этанола. Полученную реакционную смесь перемешивали на магнитной мешалке при нагревании в течение часа. К образовавшейся суспензии добавили 438 мг (2 ммоль) дигидрата ацетата цинка и перемешивали еще 2 часа. Осадок оставили на ночь под маточным раствором, отфильтровали, промыли спиртом, высушили на воздухе. В результате получили 630 мг мелкокристаллического порошка желтого цвета. Выход продукта составил 75 % от теоретического в пересчете на триазол. По данным элементного и термического анализа состав комплекса отвечает формуле $[Zn_2L_2] \cdot 0,5EtOH$. (H_2L - 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-салицилидениминофенил)-1Н-1,2,4-триазол). Найдено, %: Zn – 15,62; N 16,36. Для состава $C_{41}H_{29}N_{10}O_{2,5}Zn_2$ вычислено, %: Zn – 15,59; N 16,66. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{max}$, cm^{-1}): 1610 - $\nu(C=N_{Шифф})$, 1593, 1533, 1457, 1444, 1330, 1147, 800, 752. 1H -ЯМР (δ , м. д.): 8,80 с (1H, C-H_{альд}), 8,46 м (2H), 8,28 д (2H), 7,90 д (1H), 7,60 м (3H), 7,44 т (1H), 7,22 т (1H), 6,68 д (1H) 6,60 т (1H), 4,40 с (1H, OH), 3,50 кв (2H), 1,05 т (3H).

Содержание цинка рассчитано на основании данных трилометрического титрования после термического разложения навески [4], азот определен микрометодом по Дюма [5]. ИК-спектры записаны в диапазоне 4000-400 cm^{-1} на спектрофотометре "Nicolet Nexus 470", использована стандартная методика прессования образца с бромидом калия. ЯМР-спектры получены на спектрометре (Bruker VXR-400) (400 МГц), внутренний стандарт Me_4Si (растворитель – ДМСО- d_6).

Рентгеноструктурные исследования проведены на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker Smart Apex II (MoK_{α} - излучение, графитовый монохроматор, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$).

Монокристаллы для рентгеноструктурного исследования получены перекристаллизацией комплекса из смеси ДМСО-этанол – 2:1 по объему, а также из диоксана. Монокристаллы, выращенные из смеси ДМСО-этанол, отвечают составу $[Zn_2L_2] \cdot 0,5EtOH$. Кристаллы моноклинные с линейными размерами 0,20 x 0,14 x 0,11 мм. Пространственная группа C2/c, $a = 25,4055$; $b = 14,9389$; $c = 19,4304 \text{ \AA}$; $\beta = 96,0060^\circ$; $V = 7333,9 \text{ \AA}^3$; $M = 832,48$; $Z = 8$; $d_{расч.} = 1,464 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$; $\mu = 1,508 \text{ мм}^{-1}$. Варьирование θ от 1,58 до 30,09°, сегмент сферы $-35 \leq h \leq 35$, $-21 \leq k \leq 20$, $-27 \leq l \leq 26$). Всего было собрано 42520 отражений, из которых 10779 являются симметрически независимыми (R-фактор усреднения 0,0878). В уточнении использовано 10779 отражений с $I > 2\sigma(I)$ (574 уточняемых параметра). Окончательные значения факторов расходимости $R = 0,08181$ и $R_w = 0,1096$; GOF 0,922. Остаточная электронная плотность из разностного ряда Фурье 0,668 и $-0,292 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$.

Монокристаллы, полученные перекристаллизацией комплекса из диоксана, отвечают составу $[Zn_2L_2] \cdot 2H_2O \cdot 2C_4H_8O_2$. Кристаллы моноклинные с линейными размерами 0,15 x 0,13 x 0,10 мм. Пространственная группа C2/c, $a = 23,074$; $b = 13,869$; $c = 16,675 \text{ \AA}$; $\beta = 119,664^\circ$; $V = 4637 \text{ \AA}^3$; $M = 1021,69$; $Z = 4$; $d_{расч.} = 1,464 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-3}$; $\mu = 1,100 \text{ мм}^{-1}$. Варьирование θ от 1,79 до 31,39°, сегмент сферы $-32 \leq h \leq 32$, $-20 \leq k \leq 19$, $-24 \leq l \leq 24$.

24). Всего было собрано 27774 отражения, из которых 7368 являются симметрически независимыми (R-фактор усреднения 0,1347). В уточнении использовано 7368 отражений с $I > 2\sigma(I)$ (308 уточняемых параметра). Окончательные значения факторов расходимости $R = 0,0501$ и $R_w = 0,1408$; GOF 0,903. Остаточная электронная плотность из разностного ряда Фурье 0,744 и $-0,739 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

Учет поглощения в кристаллах выполнен по методу азимутального сканирования. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном приближении с использованием комплекса программ SHELXS-97 и SHELXL-97 [6]. Полный набор рентгеноструктурных данных будет задепонирован в Кембриджском банке структурных данных.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что взаимодействие 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-салицилидениминофенил)-1H-1,2,4-триазола с ацетатом цинка в спиртовом растворе приводит к образованию молекулярного комплекса состава $[\text{Zn}_2\text{L}_2] \cdot 0,5\text{EtOH}$.

По данным ИК-спектроскопии координация лиганда сопровождается двукратной депротонизацией. В спектре полученного комплекса отсутствуют пики, отвечающие колебаниям групп N-H и O-H, наблюдающиеся в ИК-спектре свободного лиганда в области 3388 и 3270 cm^{-1} . Координация феноксильного атома кислорода сопровождается смещением полосы валентных колебаний $\text{C}_{\text{фен}} - \text{O}$ от 1292 cm^{-1} в исходном триазоле до 1330 cm^{-1} в комплексном соединении. Смещение полосы валентных колебаний группы атомов $-\text{NC}=\text{N}$ на 19 cm^{-1} в коротковолновую область свидетельствует о координации иминного атома азота.

В ^1H -ЯМР-спектре комплекса наблюдаются два набора сигналов с относительной интенсивностью 4:1. Более интенсивный набор сигналов отвечает атомам водорода координированного лиганда. В области сильных полей отсутствуют сигналы «кислых» атомов водорода, что подтверждает предположение о двукратнодепротонированной форме лиганда. Общий вид спектра исследуемого комплекса совпадает с ЯМР-спектром лиганда. Однако все пики в спектре цинкового комплекса смещены на 0,2 - 0,3 м. д. в область сильных полей вследствие поляризующего действия центрального атома. Второй набор сигналов при 4,40, 3,50, 1,05 м. д. отвечает сольватной молекуле этанола.

Для объективного установления строения полученного комплекса был выполнен прямой рентгеноструктурный анализ. По данным последнего, комплекс имеет биядерное строение (рис. 1). Ионы цинка координированы двумя пентадентатно-мостиковыми лигандами, находящимися в двукратно депротонированной форме. Каждый центральный атом находится в искаженном тетрагонально-пирамидальном окружении из четырех атомов азота в основании пирамиды и одного атома кислорода в аксиальной позиции. Наиболее важные длины связей и валентные углы приведены в таблице 1. Конформация центрального шестичленного металлоцикла Zn_2N_4 – ванна (атомы Zn смещены из плоскости четырех атомов азота на 0,57 и 0,64 \AA в сторону апикальных атомов кислорода), а внутримолекулярное расстояние $\text{Zn} \dots \text{Zn}$ равно 4,038 \AA , что характерно для биядерных комплексов 1,2,4-триазола [1]. Плоское строение и

СИНТЕЗ И МОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСА ЦИНКА

депротонирование 1,2,4-триазольного фрагмента хелатирующей группировки лиганда способствует делокализации двойных связей внутри пятичленного цикла. Вследствие этого связь N(2)-N(3) (1,354 Å) несколько короче стандартной одинарной связи азот-азот (1,451 Å).

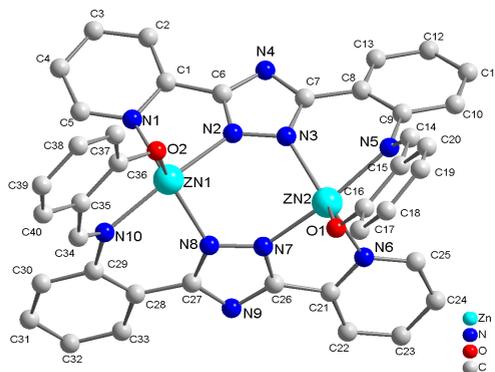


Рис. 1. Структура комплекса цинка с 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-салицилиденимино-фенил)-1H-1,2,4-триазолом.

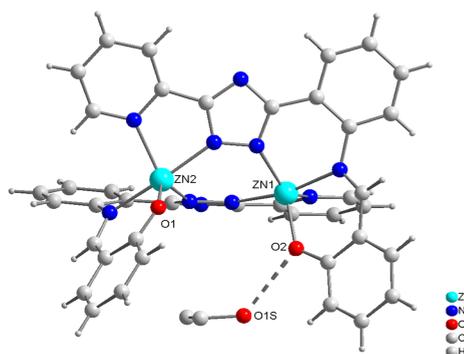


Рис. 2. Водородная связь между молекулами комплекса $[Zn_2L_2]$ и сольватированной молекулой EtOH.

Таблица 1.
Основные длины связей (d) и валентные углы (ω) для комплекса $[Zn_2L_2] \cdot 0,5EtOH$

| Связь | $d/\text{Å}$ | Угол | $\omega/\text{град}$ |
|-------------|--------------|------------------|----------------------|
| Zn(1)-N(1) | 2,171 | O(2)-Zn(1)-N(8) | 129,74(8) |
| Zn(1)-N(2) | 2,0941 | O(2)-Zn(1)-N(2) | 100,15(8) |
| Zn(1)-N(8) | 2,0432 | N(8)-Zn(1)-N(2) | 89,53(8) |
| Zn(1)-N(10) | 2,1006 | O(2)-Zn(1)-N(10) | 93,69(7) |
| Zn(2)-N(5) | 2,1129 | N(8)-Zn(1)-N(10) | 82,96(7) |
| Zn(2)-N(3) | 2,0522 | N(2)-Zn(1)-N(10) | 166,04(8) |
| Zn(2)-N(6) | 2,145 | O(2)-Zn(1)-N(1) | 100,64(8) |
| Zn(2)-N(7) | 2,0717 | N(8)-Zn(1)-N(1) | 129,45(8) |
| Zn(1)-O(2) | 1,9224 | N(2)-Zn(1)-N(1) | 76,09(8) |
| Zn(2)-O(1) | 1,9234 | N(10)-Zn(1)-N(1) | 99,67(7) |
| N(1)-C(1) | 1,354(3) | O(1)-Zn(2)-N(3) | 126,61(8) |
| N(1)-C(5) | 1,334(3) | O(1)-Zn(2)-N(7) | 102,11(7) |
| C(1)-C(2) | 1,354(3) | N(3)-Zn(2)-N(7) | 87,89(8) |
| C(2)-C(3) | 1,387(4) | O(1)-Zn(2)-N(5) | 92,19(7) |
| C(3)-C(4) | 1,361(5) | N(3)-Zn(2)-N(5) | 81,82(8) |
| C(4)-C(5) | 1,370(4) | N(7)-Zn(2)-N(5) | 165,54(7) |
| C(1)-C(6) | 1,465(3) | O(1)-Zn(2)-N(6) | 108,32(8) |
| N(2)-C(6) | 1,319(3) | N(3)-Zn(2)-N(6) | 125,00(8) |
| N(2)-N(3) | 1,354(3) | N(7)-Zn(2)-N(6) | 77,51 |
| N(3)-C(7) | 1,343(3) | N(5)-Zn(2)-N(6) | 100,14(8) |

В обоих лигандах триазольный и фенильный фрагменты практически компланарны с плоскостью пиридила, а плоский 2-иминометилфенольный фрагмент повернут относительно бензольного кольца на $37,9^\circ$ в первом лиганде и на $52,4^\circ$ во втором лиганде. Между атомами кислорода лиганда и атомом водорода сольватной молекулы этанола наблюдается образование водородной связи (рис. 2).

Перекристаллизация исследуемого комплекса из диоксана не изменяет молекулярную структуру, но меняет упаковку в кристалле. Координационный полиэдр центрального атома сохраняет квадратно-пирамидальную геометрию, а центральный металлоцикл конформацию «ванна». Внутримолекулярное расстояние Zn...Zn равно $4,029 \text{ \AA}$. Упаковка комплексных молекул характеризуется разветвленной сетью коротких межмолекулярных контактов. Интересной особенностью кристаллической структуры соединения $[\text{Zn}_2\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ является связывание 2-аминобензольных колец лиганда соседних молекул, расположенных на расстоянии $3,841 \text{ \AA}$, в стопки силами невалентного взаимодействия (стекинг) (рис. 3). Сольватная молекула воды неупорядочена и находится в двух позициях (O(1w) и O(2w)), в одной из которых она образует водородные связи с атомами кислорода координированных лигандов (O(1w)...O(1) и O(1w)...O(1a) $2,767(4) \text{ \AA}$, угол O(1)-O(1w)-O(1a) составляет $113,9^\circ$) (рис. 4).

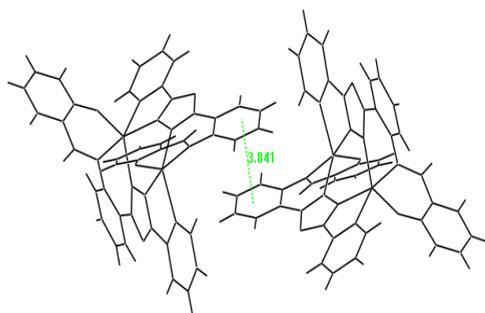


Рис. 3. Стекинг-взаимодействие между молекулами комплекса цинка.

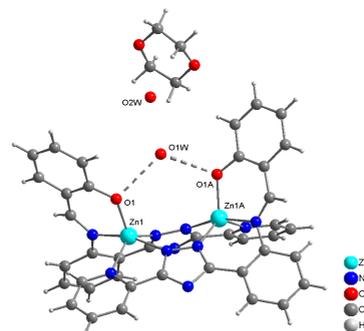


Рис. 4. Водородная связь между молекулами комплекса и сольватной молекулой воды.

ВЫВОД

Описан синтез комплекса цинка с 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-салицилидениминофенил)-1H-1,2,4-триазолом. Полученное соединение исследовано методами элементного анализа, ИК и ПМР-спектроскопии. Молекулярное строение комплекса объективно установлено прямым рентгеноструктурным анализом.

Список литературы

1. Haasnoot J. G. Mononuclear, oligonuclear and polynuclear metal coordination compounds with 1,2,4-triazole derivatives as ligands / J. G. Haasnoot // Coord. Chem. Rev. – 2000. – V. 200–202. P. 131–185.

2. Klingele M. H. Two forms of a copper(II) complex of 3-phenyl-5-(2-pyridyl)-4-(4-pyridyl)-4H-1,2,4-triazole: a six-coordinate monomer versus a five-coordinate polymer / M. H. Klingele, S. Brooker // *Inorg. Chim. Acta* – 2004. – V. 357. P. 3413–3417.
3. Synthesis of mononuclear and dinuclear ruthenium(II) tris(heteroleptic) complexes *via* photosubstitution in bis(carbonyl) precursors / D. Mulhern, S. Brooker, H. Georls [et al] // *Dalton Trans.* - 2006. – P. 51–57.
4. Пршибил Р. Аналитическое применение этилендиаминтетрауксусной кислоты и родственных соединений / Р. Пршибил. – М.: Мир, 1975. – 531 с.
5. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений / В. А. Климова. – М.: Химия, 1975. – 224 с.
6. Sheldrick G. M. SHELX97. Program for the Solution of Crystal Structures / G. M. Sheldrick. - Göttingen University, Göttingen (Germany), 1997.

Гусев О.М., Єрьомєнко І.Л., Кіскін М.О., Шульгін В.Ф. Синтез та будова комплексу цинку з 3-(піридин-2-іл)-5-(2-саліцилідєнімінофєніл)-1H-1,2,4-триазолом // *Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”.* – 2009. – Т.22 (61). – № 1. – С. 154-159.

Описано синтез та будову комплексу цинку з 3-(піридин-2-іл)-5-(2-саліцилідєнімінофєніл)-1H-1,2,4-триазолом. Координаційну сполуку досліджено методами елементного аналізу, ІЧ та ПМР – спектроскопії. Будову комплексу встановлено за даними рентгеноструктурного аналізу. Із суміші ДМСО-етанол комплекс кристалізується у моноклінній сингонії. Просторова група C2/c, a = 25,4055; b = 14,9389; c = 19,4304 Å, β = 96,0060 °; Z = 8. Центральні атоми розташовані на відстані 4,038 Å. Перекристалізація комплексу із діоксану не змінює молекулярну будову, але змінює кристалічну будову. Просторова група C2/c, a = 23,074; b = 13,869; c = 16,675 Å; β = 119,664 °; Z = 4..

Ключові слова: цинк, 1,2,4-триазол, рентгеноструктурний аналіз.

Gusev A.N., Eremenko I.L., Kiskin M.A., Shul'gin V.F. Synthesis and Molecular structure of the zinc and 3-(pyridine-2-yl)-5-(2-salicylideniminophenyl)-1H-1,2,4-triazole's complex // *Uchenye zapiski Tavricheskogo Natsionalnogo Universiteta im. V. I. Vernadskogo. Series «Biology, chemistry».* – 2009. – V.22 (61). – № 1. – P. 154-159.

The results of the synthesis and the molecular structure investigation of the zinc complex with 3-(pyridine-2-yl)-5-(2-salicylideniminophenyl)-1H-1,2,4-triazole's are described. The coordination compound was investigated by element analysis, IR and PMR-spectroscopy methods. The molecular structure was determined by X-ray analysis. It was found that after crystallization from DMSO-ethanol mixture monoclinic crystals was obtained. Space group C2/c, a = 25,4055; b = 14,9389; c = 19,4304 Å, β = 96,0060°; Z = 8. The zinc-zinc distance is 4,038Å. Crystallizations from dioxane don't change molecular structure, but change the crystal structure. Space group C2/c, a = 23,074; b = 13,869; c = 16,675 Å; β = 119,664°; Z = 4.

Keywords: Zinc, 1,2,4-triazole, X-Ray analysis.

Поступила в редакцію 14.05.2009 з