

УДК 546.722 + 546.762 + 546.47 + 547.288.3

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НЕКОТОРЫХ 3d-МЕТАЛЛОВ С ГИДРАЗОНОМ ПИРИДИНКАРБАЛЬДЕГИДА И 3-АМИНО-1,2,4- ТРИАЗОЛИЛ-5-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Певзнер Н.С., Гусев А.Н., Старикова А.И., Шульгин В.Ф.

*Таврический национальный университет имени В.И. Вернадского, Симферополь, Республика
Крым, Российская Федерация
E-mail: pevzner.nata@gmail.com*

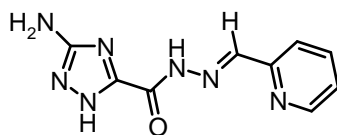
Описаны синтез и строение комплексов железа(II), меди(II) и цинка с гидразоном пиридинкарбальдегида и 3-амино-1,2,4-триазолил-5-карбоновой кислоты (L) следующего состава: $[\text{FeL}_2]\text{SO}_4$, $[\text{Cu}_2\text{L}_2 \cdot 2\text{EtOH}](\text{SO}_4)_2$ и $[\text{Zn}_2\text{L}_2 \cdot 2\text{EtOH}](\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Состав и строение соединений установлены по данным элементного и термогравиметрического анализа, а также ИК-спектроскопии. Строение комплекса железа изучено методом рентгеноструктурного анализа.

Ключевые слова: железо, медь, цинк, 1,2,4-триазолил-5-карбоновая кислота.

ВВЕДЕНИЕ

Триазолы и их координационные соединения широко используются как фармацевтические препараты и средства защиты растений [1]. В последние десятилетия возрос интерес исследователей к координационной химии производных 1,2,4-триазола, которые могут проявлять разные способы координации, что обеспечивает разнообразие строения и свойств комплексов на их основе. Так, на основе производных триазола синтезированы координационные соединения железа(II), для которых зарегистрированы спиновые переходы при комнатной температуре, что делает их перспективными материалами при создании систем хранения информации [2, 3].

Целью настоящей работы является изучение состава и особенностей строения координационных соединений железа(II), меди(II) и цинка с гидразоном пиридинкарбальдегида и 3-амино-1,2,4-триазолил-5-карбоновой кислоты (L).



МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Использованная в качестве исходного соединения 3-амино-1,2,4-триазолил-5-карбоновая кислота получена по литературной методике [4]. Гидразид 3-амино-

1,2,4-триазол-5-карбоновой кислоты был синтезирован следующим образом. К суспензии 3,84 г (0,03 моль) 3-амино-1,2,4-триазолил-5-карбоновой кислоты в 100 мл метанола добавили по каплям 3,57 г (0,03 моль) SOCl_2 . Полученную смесь кипятили 4 часа при перемешивании, затем отогнали 40 мл MeOH , а остаток вылили в воду и нейтрализовали раствор ацетатом натрия до $\text{pH}=5-6$. Осадок отделили фильтрованием и высушили на воздухе. Эфир кислоты (3,55 г, 0,025 моль) суспензировали в 100 мл метанола, добавили двукратный избыток гидразин-гидрата, кипятили в течение 2 часов и охладили. Выделившийся продукт отфильтровали, промыли этанолом и высушили на воздухе.

Гидразид 3-амино-1,2,4-триазол-5-карбоновой кислоты массой 2,84 г (0,02 моль) растворили в 30 мл кипящей воды. В полученный раствор добавили 2,35 г (0,022 моль) пиридинкарбальдегида в 10 мл этанола. Смесь кипятили в течение 30 минут, охладили и оставили на 12 часов. Образовавшийся продукт отфильтровали, промыли 96%-ным этанолом и высушили на воздухе. Выход целевого продукта составил 80% от теоретически возможного.

Идентификация лиганда осуществлена методом ПМР-спектроскопии. Спектры записаны на спектрометре *Varian A-400* с использованием DMSO-D_6 в качестве растворителя и тетраметилсилана в качестве стандарта.

Синтез координационных соединений. К суспензии 1,00 г (4,3 ммоль) гидразона в 20 мл 96%-ного этилового спирта добавили 2,15 ммоль соответствующей соли. Полученный раствор перемешивали в течение 30 мин. и оставляли на сутки. Образовавшийся осадок отделили фильтрованием, промыли этиловым спиртом и высушили на воздухе. Получены мелкокристаллические вещества: желтого цвета для комплекса цинка, зеленого - для соединения меди, красного - для соединения железа. Выход продуктов составил 75–85% от теоретически возможного.

Методы исследования. Состав и строение соединений установлены на основании данных элементного и термогравиметрического анализа, а также ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Элементный анализ на углерод, азот и водород выполнен микрометодом в аналитической лаборатории Института органической химии НАН Украины. Содержание цинка и меди определяли трилометрическим титрованием.

ИК-спектры образцов, спрессованных с KBr , исследовали в диапазоне 4000-400 cm^{-1} на Фурье-спектрофотометре *Nicolet Nexus 470*.

Термогравиграммы получены на Q-дериватографе системы *Паулик-Паулик-Эрдей* в статической воздушной атмосфере, скорость нагревания 10 К/мин, держатель образца - керамический тигель без крышки, эталон - прокаленный оксид алюминия.

Монокристаллы комплекса $[\text{FeL}_2]\text{SO}_4$ выращены перекристаллизацией из смеси вода-этанол. Рентгеноструктурный анализ выполнен на дифрактометре *Bruker Smart APEX II*, оборудованном CCD детектором и источником монохромного излучения ($\text{Mo-K}\alpha$, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) с использованием стандартной процедуры [5]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена в полноматричном анизотропном приближении для всех неводородных атомов.

Атомы водорода при атомах углерода органического лиганда генерированы геометрически и уточнены в модели «наездника». Расчеты проведены с использованием программ SHELXL97 [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенного исследования было установлено, что взаимодействие сульфатов железа(II), меди(II) и цинка с гидразоном пиридинкарбальдегида и 3-амино-1,2,4-триазолил-5-карбоновой кислоты (L) в водно-этанольном растворе приводит к координационным соединениям, состав которых по данным элементного и термического анализа отвечает формулам $[\text{FeL}_2]\text{SO}_4$, $[\text{Cu}_2\text{L}_2 \cdot 2\text{EtOH}](\text{SO}_4)_2$ и $[\text{Zn}_2\text{L}_2 \cdot 2\text{EtOH}](\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Данные элементного анализа представлены в таблице 1.

Таблица 1

Состав и данные элементного анализа синтезированных координационных соединений

Соединение	Найдено, %				Вычислено, %			
	С	Н	N	М	С	Н	N	М
$[\text{FeL}_2]\text{SO}_4$	34,98	3,15	32,05	-	35,19	2,98	31,93	-
$[\text{Cu}_2\text{L}_2 \cdot 2\text{EtOH}](\text{SO}_4)_2$	30,08	3,71	-	13,5	30,24	3,44	-	14,5
$[\text{Zn}_2\text{L}_2 \cdot 2\text{EtOH}](\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	27,40	3,67	-	14,7	27,82	4,00	-	13,8

По данным термогравиметрического анализа процесс десольватации комплекса меди(II) происходит в интервале от 60°C до 190°C с эндотермическим эффектом при 110°C и потерей 12% массы образца, что соответствует отщеплению двух молекул этанола на формульную единицу. Термоокислительная деструкция лиганда происходит в интервале 200–430°C и сопровождается экзотермическим эффектом с максимумом на кривой ДТА при 270°C. Последующий процесс выгорания органического остатка сопровождается широким экзотермическим эффектом с максимумом при 580°C и завершается при 700°C.

Десольватация комплекса цинка завершается при температуре 200°C и сопровождается четко выраженными эндотермическими эффектами с минимумами на кривой ДТА при 130°C и 180°C. При этом на кривой ТГ проявляются две ступени: первая отвечает потере 9%, массы образца, вторая – 16%. Изменение массы соответствует отщеплению двух молекул этанола на первом этапе десольватации и четырех молекул воды - на втором. При температуре 270°C начинается плавление образца, сопровождающееся разложением с максимумом на кривой ДТА при 300°C. Повышение температуры до 770°C приводит к медленной потере массы, вызванной выгоранием органического остатка. Процесс сопровождается экзотермическими эффектами с максимумами на кривой ДТА при 500–700°C.

Известно, что производные 1,2,4-триазола могут выполнять в координационных соединениях мостиковую функцию, что часто приводит к образованию полиядерных комплексов [7]. Способность к мостиковому связыванию особенно усиливается при введении заместителей с дополнительными донорными группами. В настоящей работе строение координационных соединений и способ координации гидразона пиридинкарбальдегида и 3-амино-1,2,4-триазоллил-5-карбоновой кислоты были исследованы с привлечением метода ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа комплекса железа. В связи с низким качеством монокристаллов не удалось расшифровать структуру с высоким уровнем точности. Тем не менее, полученные данные позволили однозначно определить строение координационного полиэдра. Общий вид комплекса представлен на рис. 1, наиболее важные длины связей и валентные углы сведены в таблице 2.

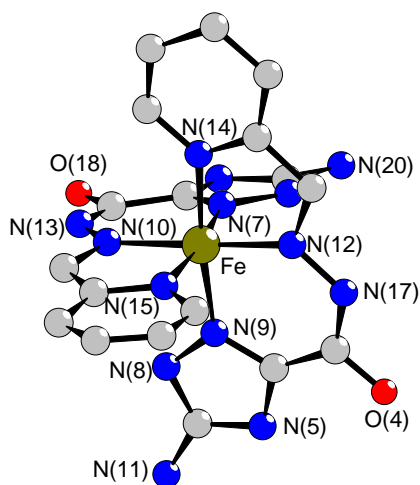


Рис. 1. Строение комплексного катиона соединения $[\text{FeL}_2]\text{SO}_4$.

Таблица 2

Длины связей (d) и валентные углы (ω) в координационном полиэдре $[\text{FeL}_2]\text{SO}_4$

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град.}$	Угол	$\omega, \text{град.}$
Fe–N(7)	1,889(16)	N(7)FeN(12)	94,6(7)	N(12)FeN(14)	83,5(6)
Fe–N(9)	1,888(15)	N(7)FeN(9)	88,6(6)	N(9)FeN(14)	173,3(6)
Fe–N(10)	1,927(15)	N(12)FeN(9)	90,3(6)	N(10)FeN(14)	94,0(6)
Fe–N(12)	1,919(14)	N(7)FeN(10)	87,0(7)	N(7)FeN(15)	170,7(7)
Fe–N(14)	1,952(15)	N(12)FeN(10)	177,0(7)	N(12)FeN(15)	94,6(7)
Fe–N(15)	1,968(16)	N(9)FeN(10)	92,3(6)	N(9)FeN(15)	91,8(6)

Координационный полиэдр катиона железа(II) имеет геометрию, близкую к октаэдрической и образован атомами азота триазольного и пиридинского фрагментов, а так же атомами азота азометиновой группировки двух молекул

лиганда. Карбонильные атомы кислорода не координированы. Атомы азота азометиновых групп двух лигандов (N(10) и N(12)) занимают транс-положение в координационной сфере, угол N(10)FeN(12) составляет $\sim 177^\circ$. Каждая молекула лиганда формирует практически компланарный хелатный узел, состоящий из двух конденсированных хелатных циклов:

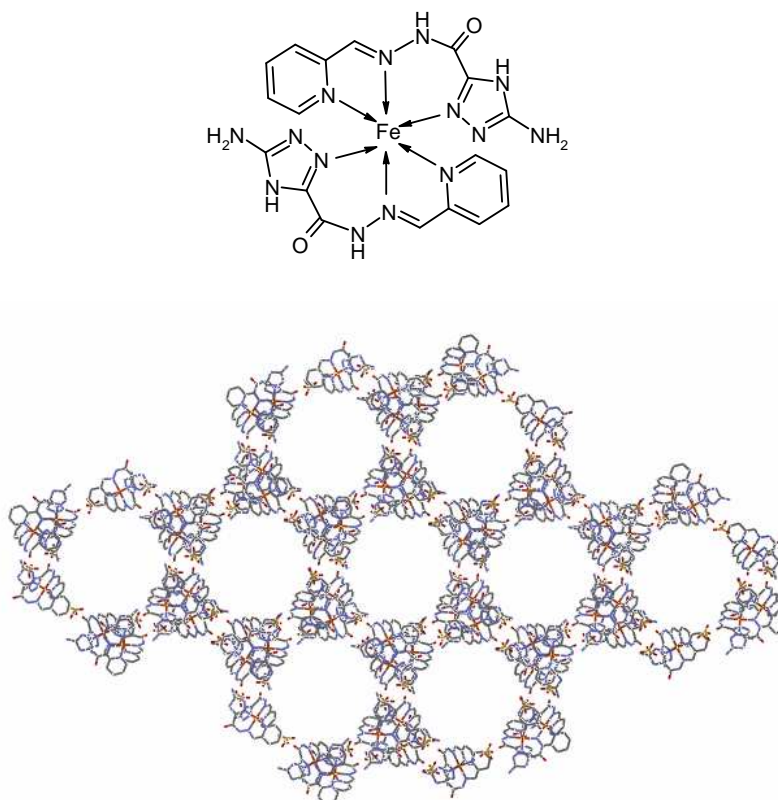


Рис. 2. Фрагмент кристаллической решетки соединения $[\text{FeL}_2]\text{SO}_4$.

Донорные атомы азота триазольного и пиридинного фрагментов расположены в экваториальной плоскости и в каждой координированной молекуле гидразона составляют с центральным атомом углы, близкие к 180° : N(7)FeN(15) $\sim 171^\circ$, N(9)FeN(14) $\sim 173^\circ$. Остальные валентные углы внутри координационного полиэдра близки к 90° . Длины связей азот-углерод и углерод-углерод пиридинного и триазольного циклов лиганда имеют обычные значения и изменяются в пределах 1,31–1,47 Å [8]. Длины связей азот-углерод и углерод-углерод в хелатном узле лиганда изменяются в тех же пределах (1,29–1,47 Å) и близки к длинам связей в азотсодержащих гетероциклах и графите (1,339–1,421 Å) [9]. Это свидетельствует о делокализации двойных связей с образованием сопряженной π -системы. Плоскости хелатного металлоцикла и циклических фрагментов органического лиганда компланарны.

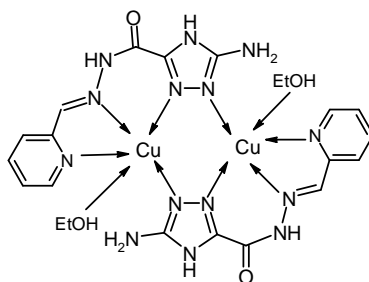
Сульфат-анионы связаны с катионным комплексом за счет сил электростатического взаимодействия. Способ упаковки комплексов железа в кристалле приводит к образованию структуры, пронизанной каналами (рис. 2).

С целью определения способа координации лиганда были исследованы ИК-спектры свободного лиганда и комплексов на его основе. Отнесение полос выполнено с использованием характеристических частот колебаний органических радикалов и функциональных групп [10, 11]. В таблице 3 представлены положения максимумов некоторых полос поглощения в ИК-спектрах исследуемых координационных соединений и пролиганда.

Таблица 3
Наиболее информативные полосы поглощения (ν_{\max} , см^{-1}) в ИК-спектрах исследуемых координационных соединений и пролиганда

Соединение	«амид I»	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{SO}_4^{2-})$
L	1686	1654	-
[FeL ₂]SO ₄ (I)	1678	1641	1091–1016
[Cu ₂ L ₂ ·2EtOH](SO ₄) ₂ (II)	1696	1652	1114–1050
[Zn ₂ L ₂ ·2EtOH](SO ₄) ₂ ·4H ₂ O (III)	1686	1650	1118–1062

Полоса «амид-I» свободного гидразона регистрируется при 1686 см^{-1} . При образовании координационных соединений положение данной полосы практически остается неизменным. Валентные колебания связи $\text{C}=\text{N}$ гетероциклических фрагментов и азометиновой группы пролиганда проявляются при 1654 см^{-1} . При координации происходит увеличение интенсивности этой полосы поглощения. Для комплекса I полоса валентных колебаний связи $\text{C}=\text{N}$ смещается в низкочастотную область на 13 см^{-1} , тогда как для соединений меди и цинка смещения не наблюдается. Этот факт можно объяснить тем, что в комплексах меди и цинка триазольный гетероцикл координирован симметрично через атомы азота в первом и втором положениях, выполняя мостиковую функцию.



На основании литературных данных [12, 13] можно предположить, что комплексы $[\text{Cu}_2\text{L}_2 \cdot 2\text{EtOH}](\text{SO}_4)_2$ и $[\text{Zn}_2\text{L}_2 \cdot 2\text{EtOH}](\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ имеют биядерную структуру, в которой органический лиганд связывает два катиона металла.

В ИК-спектрах всех синтезированных координационных соединений регистрируется очень интенсивная широкая полоса в области 1016–1118 cm^{-1} , которая может быть приписана валентным колебаниям некоординированного сульфат-аниона. Валентные колебания гидроксильных групп молекул воды и спирта наблюдаются в виде уширенных полос в области 3300–3200 cm^{-1} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что координационные соединения гидразона пиридинкарбальдегида и 3-амино-1,2,4-триазолил-5-карбоновой кислоты (L) с сульфатами железа, меди и цинка имеют следующий состав: $[\text{FeL}_2]\text{SO}_4$, $[\text{Cu}_2\text{L}_2 \cdot 2\text{EtOH}](\text{SO}_4)_2$, $[\text{Zn}_2\text{L}_2 \cdot 2\text{EtOH}](\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Изучены особенности молекулярного строения катионного комплекса железа. Установлено, что гидразон координирован через атомы азота триазольного и пиридинского фрагментов, а так же азометиновой группировки с образованием двух конденсированных пяти- и шестичленного хелатных циклов.

В координационных соединениях цинка и меди(II) органический лиганд, по-видимому, реализует мостиковую функцию за счет атомов азота в первом и втором положениях триазольного фрагмента, формируя биядерные комплексы.

Список литературы

1. Triazoles and tetrazoles: Prime ligands to generate remarkable coordination materials / G. Aromia, L.A. Barriosa, O. Roubeaub [et al.] // *Coord. Chem. Rev.* - 2011. - Vol. 255. - P. 485–546.
2. Spin-crossover in the $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{NCX})_2]$ (X = S, Se) system: structural, magnetic, calorimetric and photomagnetic studies / N. Moliner, M. C. Munoz, S. Letard [et al.] // *Inorg. Chim. Acta.* – 1999. – Vol. 291. - P. 279–288.
3. Iron complexes of 3-(pyrazinyl)-1,2,4-triazole ligands / F. E. Bradford, L. P. Connor, C. A. Kilner [et al.] // *Polyhedron.* – 2004. – Vol. 23. – P. 2141–2151.
4. Препаративная органическая химия / под общ. ред. Н.С. Вульфсона; пер. с польского. - Москва: Госхимиздат, 1959. – С. 764.
5. SMART (Control) and SAINT (Integration) Software, ver. 5.0. Bruker AXS Inc., Madison(WI), 1997.
6. Sheldrick G.M. SHELXL97, Program for the Refinement of Crystal Structures. Gottingen: Univ. of Gottingen (Germany), 1997.
7. Haasnoot J. G. Mononuclear, oligonuclear and polynuclear metal coordination compounds with 1,2,4-triazole derivatives as ligand / J. G. Haasnoot // *Coord. Chem. Rev.* – 2000 - Vol. 200–202. - P. 131–185.
8. Allen F. H. Tables of lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds / F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson [et al.] // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* – 1987. – Pt. 2. – № 12. – S. 1–19.
9. Гордон А. Спутник химика. / А. Гордон, Р. Форд // М: Мир, 1976. – 542 с.
10. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part A: Theory and Application in Inorganic Chemistry / K. Nakamoto // - New Jersey: Hoboken, 2009. – 419 p.
11. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part B: Application in Coordination Organometallic and Bioinorganic Chemistry / K. Nakamoto // - New Jersey: Hoboken, 2009. – 408 p.
12. New Zn complexes based on 1,2,4-triazoles: Synthesis, structure and luminescence / A.N. Gusev, V.F. Shul'gin, O.V. Konnic [et al.] // *Inorg. Chim. Acta.* – 2011. - Vol. 376. - P. 509–514.