

Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского  
Серия «Биология, химия». Том 23 (62). 2010. № 1. С. 166-171.

УДК 546.48+547.79

## МОЛЕКУЛЯРНОЕ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСА КАДМИЯ С 3-(ПИРИДИН-2-ИЛ)-5-(2-САЛИЦИЛИДЕНИМИНОФЕНИЛ)-1Н- 1,2,4-ТРИАЗОЛОМ

Гусев А.Н.<sup>1</sup>, Еременко И.Л.<sup>2</sup>, Кискин М.А.<sup>2</sup>, Шульгин В.Ф.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Таврический национальный университет им.В.И. Вернадского, Симферополь, Украина

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

E-mail: galex0330@rambler.ru

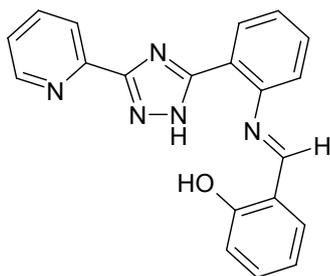
Описаны результаты исследования молекулярной и кристаллической структуры комплекса кадмия с 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-салицилидениминофенил)-1Н-1,2,4-триазолом (H<sub>2</sub>L) состава Cd<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>L)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>·3EtOH. Кристаллы моноклинные, пр. гр. C2/c,  $a=26,1536(10)$ ,  $b=21,4975(8)$ ,  $c=10,0212(4)$  Å,  $\beta=97,3050(10)^\circ$ ;  $Z=4,8343$  рефлекса с  $I(\sigma)>2$ ,  $R=0,0376$ ,  $R_w=0,1284$ . Комплекс имеет биядерное строение, центральные атомы расположены на расстоянии 3,938 Å друг от друга и связаны двумя тридентатно-мостиковыми ацетат-анионами. Еще два ацетат-аниона занимают терминальное положение и координированы бидентатно. Координационные полиэдры катионов кадмия имеют сильно искаженную геометрию пентагональной бипирамиды.

**Ключевые слова:** кадмий, 1,2,4-триазол, кристаллическая структура, рентгеноструктурный анализ.

### ВВЕДЕНИЕ

Координационные соединения производных 1,2,4-триазола, постоянно привлекают внимание исследователей в связи с тем, что они обладают интересными оптическими свойствами. Так, некоторые комплексы цинка [1], кадмия [2], рутения [3, 4] и иридия [5, 6] проявляют интенсивную фото- и электролюминесценцию, что создает перспективы для их применения при создании новых оптических материалов.

Недавно был описан новый класс люминесцентных комплексов цинка с продуктами конденсации 3-(пиридин)-5-(2-аминофенил)-1Н-1,2,4-триазолов и салицилового альдегида [7]. В настоящем сообщении приведены результаты исследования строения комплекса кадмия с 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-салицилидениминофенил)-1Н-1,2,4-триазолом:



## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Используемый в работе 3-(пиридин-2'-ил)-5-(2'-аминофенил)-1Н-1,2,4-триазол синтезирован взаимодействием нитрила соответствующей пиридинкарбоновой кислоты с гидразидом 2-аминобензойной кислоты [8].

Исследуемое координационное соединение получено по следующей методике. К суспензии 1,05 г (3 ммоль) 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-салицилидениминофенил)-1Н-1,2,4-триазола (H<sub>2</sub>L) в 10 мл 96 %-ного этанола добавляли 3 ммоль ацетата кадмия и перемешивали 2 часа при нагревании. Выпавший осадок оставляли на ночь под маточным раствором, отфильтровывали, промывали спиртом и высушивали на воздухе. Получили 1,40 г мелких кристаллов бледно-желтого цвета. Выход соединения составил 73 % от теоретического в расчете на триазол. Состав комплекса отвечает формуле Cd<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>L)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub> 3EtOH (1). Найдено, %: Cd - 17,22; N - 11,18. Для C<sub>54</sub>H<sub>60</sub>N<sub>10</sub>O<sub>13</sub>Cd<sub>2</sub> вычислено, %: Cd - 17,54; N - 10,92.

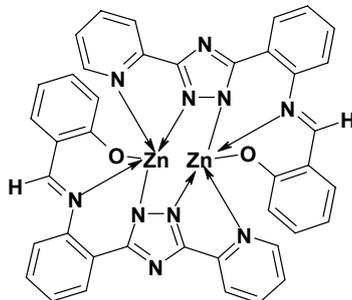
Содержание кадмия рассчитано на основании данных трилометрического титрования [9] после термического разложения навески, азот определен микрометодом по Дюма [10]. Монокристаллы для рентгеноструктурного анализа получены перекристаллизацией из этанола. Рентгеноструктурное исследование проведено при 150 К на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker Smart Apex II (MoK $\alpha$  - излучение, графитовый монохроматор,  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ).

Кристаллы моноклинные с линейными размерами 0,40 x 0,20 x 0,20 мм. Пространственная группа C2/c, a=26,1536(10); b=21,4975(8); c=10,0212(4)  $\text{\AA}$ ;  $\beta=97,3050(10)^\circ$ ; V=5588,6  $\text{\AA}^3$ ; Z=4;  $\rho_{\text{расч.}}=1,524 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ ;  $\mu=0,833 \text{ мм}^{-1}$ . Варьирование  $\theta$  от 1,23 до 30,61 $^\circ$ , сегмент сферы  $-37 < h < 33$ ,  $-30 < k < 30$ ,  $-14 < l < 11$ . Всего было собрано 22493 отражения, из которых 8343 являются симметрически независимыми (R-фактор усреднения 0,0501). В уточнении использовано 8343 отражения с  $I > 2\sigma(I)$  (370 уточняемых параметров). Окончательные значения факторов расходимости R=0,0376, R<sub>w</sub>=0,1284; GOF=1,026. Остаточная электронная плотность из разностного ряда Фурье 1,813 и -1,203 e/ $\text{\AA}^3$ .

Учет поглощения в кристалле 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 [11]. Полный набор рентгеноструктурных данных будет задепонирован в Кембриджском банке структурных данных.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее нами было показано, что реакция ацетата цинка с 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-салицилидениминофенил)-1Н-1,2,4-триазолом (H2L) приводит к получению биядерного комплекса с двукратно депротонированной линейной формой лиганда:



Взаимодействие H2L с ацетатом кадмия в аналогичных условиях дает комплекс иного строения (рис. 1).

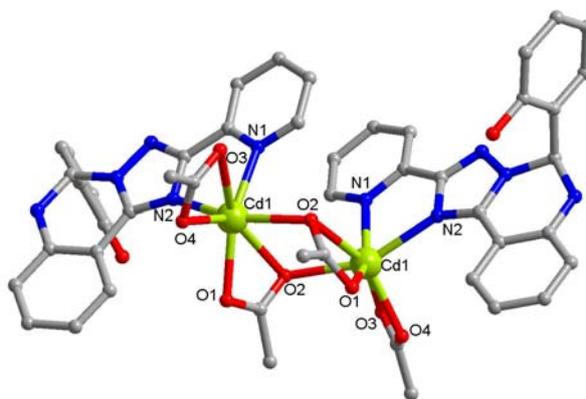


Рис. 1. Молекулярное строение и нумерация атомов биядерного комплекса  $\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{L})_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 3\text{EtOH}$ .

Катионы кадмия расположены на расстоянии 3,94 Å и связаны двумя тридентатно-мостиковыми ацетат-анионами, координированными по типу 32-с [12]. Еще два ацетат-аниона координированы бидентатно и заметно ассиметричны: длина связи C(3)-O(3) равна 1,242 Å и длина связи C(3)-O(4) составляет 1,283 Å. Связи углерод-кислород в бинуклеирующих ацетат-анионах более симметричны (длины связей C(1)-O(1) и C(1)-O(2) равны 1,257 и 1,264 Å соответственно).

Координационная сфера центрального атома образована пятью атомами кислорода ацетат-анионов, а также двумя атомами азота триазола и может быть описана как сильно искаженная пентагональная бипирамида с атомами O(2) и N(2) в аксиальном положении. Длины связей и валентные углы координационного полиэдра катиона кадмия представлены в Табл.

Таблица.  
Основные длины связей (d) и валентные углы (ω) для комплекса 1

Связь	d/Å	Угол	ω/град
Cd(1)-O(1)	2,279(2)	O(4)-Cd(1)-O(1)	86,59(7)
Cd(1)-O(2)	2,587(2)	O(4)-Cd(1)-N(1)	125,63(7)
Cd(1)-O(2)#1	2,328(2)	O(1)-Cd(1)-N(1)	147,17(7)
Cd(1)-O(3)	2,728(2)	O(4)-Cd(1)-O(2)#1	103,82(7)
Cd(1)-O(4)	2,250(2)	O(1)-Cd(1)-O(2)#1	92,80(7)
Cd(1)-N(1)	2,307(2)	N(1)-Cd(1)-O(2)#1	85,81(7)
Cd(1)-N(2)	2,372(2)	O(4)-Cd(1)-N(2)	99,15(7)
		O(1)-Cd(1)-N(2)	98,32(7)
		N(1)-Cd(1)-N(2)	72,73(7)
		O(2)#1-Cd(1)-N(2)	155,00(7)
		O(4)-Cd(1)-O(2)	138,77(7)
		O(1)-Cd(1)-O(2)	53,43(7)
		N(1)-Cd(1)-O(2)	95,41(7)
		O(2)#1-Cd(1)-O(2)	72,35(8)
		N(2)-Cd(1)-O(2)	96,57(7)

Четырехчленный цикл Cd2O2, занимающий центральное положение в молекуле, асимметричен и заметно изогнут. Двухгранный угол между плоскостями O(2)Cd(1)O(2)# равен 14,8°. Валентные углы OCdO и CdOCd составляют 72,4 и 106,4 ° соответственно. Триазольный цикл координирован через атом N(2), что для лигандов данного типа нехарактерно [3]. Связь Cd(1)-N(2)2 (2,372 Å) несколько длиннее связи Cd(1)-N(1) (2,307 Å). Триазольный, фенильный и пиридилные циклы лежат практически в одной плоскости, а 2-гидроксифенильный фрагмент повернут относительно пиридилного кольца на угол 89,1°. Связь N(2)-N(3) (1,354 Å) несколько короче стандартной одинарной связи азот-азот (1,451 Å), что может быть вызвано делокализацией двойной связи в триазольном фрагменте. Связь C(22)-N(4) (1,47 Å) заметно удлинена, что свидетельствует о ее низкой прочности. Остальные связи в пределах органических лигандов имеют обычные значения [13].

Молекулы этанола занимают внешнесферное положение и одна из них сильно разупорядочена. Стабилизация кристаллической решетки осуществляется за счет системы водородных связей и невалентных взаимодействий между плоскостями сопряженных азотсодержащих гетероциклов, расположенных на расстоянии 3,43 Å (стэкинг).

## ВЫВОД

В результате проведенного исследования объективно установлена молекулярная структура биядерного комплекса ацетата кадмия с 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-салицилидениминофенил)-1H-1,2,4-триазолом.

Список литературы

1. Jian-Yun Du. Two novel four-coordinated zinc(II) complexes  $[Zn(dmatrz)_2Cl_2]$  and  $[Zn(dmatrz)_2(SCN)_2]$  exhibiting strong blue fluorescent properties / Du Jian-Yun // *Trans. Metal Chem.* – 2004. – Vol. 29. – P. 699–702.
2. Synthesis of a series of 4-pyridyl-1,2,4-triazole-containing cadmium(II) luminescent complexes / Ding Bin, Yi Long, Wang Ying [et al.] // *Dalton Trans.* – 2006. – №. 5. – P. 665–675.
3. 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. – Vol. 200–202. – P. 131–185.
4. 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. – №. 1. – P. 51–57.
5. Cheng-Han Yang. Heteroleptic Cyclometalated Iridium(III) Complexes Displaying Blue Phosphorescence in Solution and Solid State at Room Temperature / Yang Cheng-Han, Li Shih-Wen, Chi Yun // *Inorg. Chem.* – 2005. – Vol. 44. – №. 22. – P. 7770–7780.
6. Blue-Emitting Heteroleptic Iridium(III) Complexes Suitable for High-Efficiency Phosphorescent OLEDs // Yang Cheng-Han, Cheng Yi-Ming, Chi Yun [et al.] // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – Vol. 46. – P. 2418–2421.
7. Gadirov R.M. Blue – green luminescence of  $Zn_2L_2$  in thin films / R.M. Gadirov, K.M. Degtyarenko, N.S.Eremina [et al.] // *The 9<sup>th</sup> International Conference. Atomic and molecular pulsed lasers.* Sept. 14-18, 2009, Tomsk, Russia. Book of abstr. P. 47.
8. Patent 4198513 USA. 1,2,4-Triazoles / John J. Bardwin, Frederick C. Novello. Merck & Co. Inc. – 05/894450. Filed April 7, 1978, Published April 15, 1980.
9. Пршибил Р. Аналитическое применение этилендиаминтетрауксусной кислоты и родственных соединений / Пршибил Р. – М.: Мир, 1975. – 531 с.
10. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений / Климова В.А. – М.: Химия, 1975. – 224 с.
11. Sheldrick G.M. SHELX97. Program for the Solution of Crystal Structures / G.M.Sheldrick. – Göttingen (Germany). – Göttingen University, 1997.
12. Порай-Кошиц М.А. Кристаллохимия и стереохимия одноосновных карбоксилатов переходных металлов / М.А. Порай-Кошиц // *Журнал структурной химии.* – 1980. – Т. 21. – № 3. – С. 146–180.
13. 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.

**Гусев О.М. Молекулярна та кристалічна будова комплексу кадмію з 3-(піридин-2-іл)-5-(2-саліциліденімінофеніл)-1Н-1,2,4-триазолом / О.М. Гусев, І.Л. Єрьоменко, М.О. Кіскін [та ін] // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2010. – Т. 23 (62). – № 1. – С. 166-171.**

Описано результати дослідження молекулярної та кристалічної будови комплексу кадмію з 3-(піридин-2-іл)-5-(2-саліциліденімінофеніл)-1Н-1,2,4-триазолом ( $H_2L$ ), що мають такий склад –  $Cd_2(H_2L)_2(CH_3COO)_4 \cdot 3EtOH$ . Кристали моноклінні, пр. гр.  $C2/c$ ,  $a=26,1536(10)$ ,  $b=21,4975(8)$ ,  $c=10,0212(4)$  Å,  $\beta=97.3050(10)^\circ$ ;  $Z=4, 22493$  віддзеркалень з  $I(\sigma) > 2$ ,  $R=0,0376$ ,  $R_w=0,1284$ . Комплекс має біядерну будову, центральні атоми розташовані на відстані  $3,938$  Å один від одного і зв'язані двома тридентатно-містковими ацетат-аніонами. Ще два ацетат-аніони займають термінальне положення і координовані бідентатно. Координаційні поліедри катіонів кадмію мають геометрію сильно викривленої пентагональної біпіраміди.

**Ключові слова:** кадмій, 1,2,4-триазол, кристалічна структура, рентгеноструктурний аналіз.

Gusev A.N. Molecular and crystal structure of the cadmium 3-(pyridine-2-yl)-5-(2-salicylideneiminophenyl)-1H-1,2,4-triazole's complex / A.N. Gusev, I.L. Eremenko, M.A. Kiskin [et al] // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2010. – V.23 (62). – № 1. – P. 166-171.

The results of the molecular and crystal structure investigation of the cadmium complex with 3-(pyridine-2-yl)-5-(2-salicylideneiminophenyl)-1H-1,2,4-triazole's ( $H_2L$ ) are described. Composition of the complex  $Cd_2(H_2L)_2(CH_3COO)_4 \cdot 3EtOH$ . Crystals are monoclinic, space group  $C2/c$ ,  $a=26,1536(10)$ ,  $b=21,4975(8)$ ,  $c=10,0212(4)$  Å,  $\beta=97.3050(10)^\circ$ ;  $Z=4,22493$  reflections with  $c I(\sigma) > 2$ ,  $R=0,0376$ ,  $R_w=0,1284$ . Complex has binuclear structure, distance between central atoms which connected by the acetate-ions – 3,938 Å. Two another acetate-ions function as bidentate ligand and occupy terminal position. Coordination polyhedrons of cadmium are distorted pentagonal bipyramide.

**Key words:** cadmium, 1,2,4-triazole, molecular structure, X-rays analysis.

*Поступила в редакцию 18.03.2010 г.*