

УДК 546.733 : 547.76 : 661.631

КООРДИНАЦИОННОЕ СОЕДИНЕНИЕ КОБАЛЬТА(II) С БИС (2-ПИРИДИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ИЛ)ЭТАНОМ И 1-ГИДРОКСИЭТАН- 1,1-ДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Шульгин В. Ф.¹, Крюкова М. А.², Кискин М. А.³, Гусев А. Н.¹

¹Крымский федеральный университет им. В. И. Вернадского, Симферополь,
Республика Крым, Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,
Санкт-Петербург, Россия

³Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия
E-mail: shulvic@gmail.com

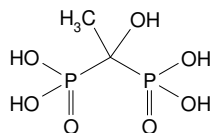
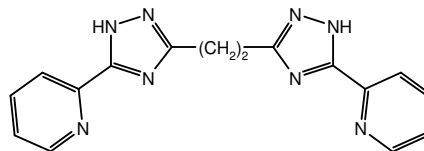
В результате реакции CoSO_4 с бис(2-пиридил-1,2,4-триазол-3-ил)этаном (H_2L) и 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислотой (H_4OEDP) получен комплекс состава $[\text{Co}_2\text{H}_2\text{L}(\text{H}_2\text{OEDP})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, который исследован методами элементного анализа, электронной и ИК-спектроскопии, а также магнетохимии. Структура комплекса установлена методом РСА. Комплекс имеет строение спейсерированного димера, в котором два катиона кобальта(II) связаны бисхелатирующей молекулой бис(триазолил)этана. Дифосфонат-анионы выполняют терминальную функцию и связаны с центральным атомом двумя депротонированными фосфорильными группами, образуя шестичленные хелатные циклы. Катион кобальта(II) дополнительно координирует еще две молекулы воды и имеет псевдооктаэдрическую геометрию координационного полиэдра.

Ключевые слова: комплекс кобальта(II), кристаллическая структура, рентгеноструктурный анализ.

ВВЕДЕНИЕ

Дифосфоновые кислоты – $(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})\text{-CR}_2\text{-(O)P}(\text{OH})_2$ – вызывают повышенный интерес исследователей в области координационной химии, поскольку являются структурными аналогами пиррофосфорной кислоты – $(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})\text{-O-(O)P}(\text{OH})_2$, но в тоже время гидролитически более устойчивы и способны к реализации различных способов связывания с катионами металлов, образуя комплексы с оригинальными молекулярными и супрамолекулярными структурами [1]. По этой причине дифосфонаты переходных металлов являются одним из довольно хорошо изученных типов координационных соединений. Использование дополнительных органических экстралигандов позволяет синтезировать координационные соединения, которые перспективны как основа для конструирования новых гибридных материалов, сочетающих в себе характеристики органических и неорганических веществ. Однако в настоящее время в качестве органической компоненты таких комплексов изучены только относительно простые молекулы, такие как 2,2'-бипиридил или 1,10-фенантролин [2, 3], что не позволяет полностью оценить возможности этого направления исследований.

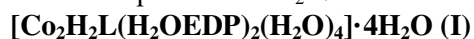
В данной статье описан комплекс 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоната кобальта(II) с бис(2-пиридил-1,2,4-триазолил)этаном - H_2L , представителем перспективного класса билдинг-блоков, пригодных для самосборки координационных соединений различной ядерности и топологии [4, 5].

 H_4OEDP  H_2L

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Используемый в работе бис(2-пиридил-1,2,4-триазол-3-ил)этан получен по методике, описанной в литературе [6]. Для синтеза использовали $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ (х.ч.) и 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновую кислоту (препарат этидроновая кислота, моногидрат фирмы Aldrich).

Синтез комплекса. К суспензии, содержащей 0.5 ммоль (0.160 г) бис(2-пиридил-1,2,4-триазол-3-ил)этана (H_2L) в 10 мл воды, добавили раствор 1 ммоль (0.225 г) 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты (H_4OEDP) в 5 мл воды и перемешивали при температуре 70–80 °С в течение 10 мин до полного растворения реагентов. К полученному раствору добавляли раствор 1 ммоль (0.280 г) $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ в 5 мл воды и охлаждали при перемешивании, после чего медленно добавляли 2 ммоль триэтиламина до pH 6–7. При этом выпадал обильный осадок, который выдерживали под маточником 4 суток при комнатной температуре. Образовавшиеся темно-розовые кристаллы отделяли от маточного раствора фильтрованием и сушили на воздухе. Выход составил порядка 40 % от теоретически возможного в расчете на H_2L .



Найдено C 23.64, H 5.02, N 9.86

Для $C_{20}H_{42}Co_2N_8O_{24}P_4$

Вычислено, %: C 23.54, H 4.26, N 9.98

ИК-спектр (ν_{max} , cm^{-1}): 3185, 1657, 1611, 1586, 1570, 1484, 1453, 1436, 1410, 1351, 1288, 1124, 1037, 938, 896, 802, 773, 753, 733, 650, 526, 489.

Рентгеноструктурный анализ комплекса **I** проводился на дифрактометре Agilent Technologies SuperNova Dual, оснащенном плоским CCD детектором, при температуре 100 К с использованием монокроматического $CuK\alpha$ излучения ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$) по стандартной процедуре [7]. Параметры элементарной ячейки уточнялись методом наименьших квадратов. Структура расшифрована прямым методом и уточнена с помощью программы SHELX [8], встроенной в программный пакет OLEX2 в полноматричном анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода генерированы геометрически и уточнены в модели жесткого тела. Вследствие разупорядоченности части сольватных молекул

воды, рентгеноструктурные данные скорректированы с помощью процедуры Squeeze программы PLATON [9].

Кристаллографические параметры и детали уточнения структур для **I**: $C_{20}H_{44}Co_2N_8O_{24}P_4$, $M = 1020.36$ г/моль, размер кристалла 0.2 x 0.1 x 0.1 мм, темно-розовые кристаллы, $T = 100(2)$ К, триклинная сингония, пр. гр. \bar{P} , $a = 7.2372(2)$ $b = 9.3096(3)$, $c = 16.8607(5)$ Å, $\alpha = 75.514(2)^\circ$, $\beta = 82.828(3)^\circ$, $\gamma = 89.894(2)^\circ$, $V = 1090.77(6)$ Å³, $Z = 2$, $\rho = 1.553$ г/см³, $\mu = 8.143$ мм⁻¹, $\theta = 4.884\text{--}74.760^\circ$, $-8 \leq h \leq 8$, $-11 \leq k \leq 1$, $-21 \leq l \leq 20$; всего 16006 отражений, независимых отражений 4448, отражений с $I \geq 2\sigma(I)$ 4076, $R_{int} = 0.0673$, $T_{min}/T_{max} = 0.293/0.496$, $S = 1.042$, $R_1 = 0.0486$, $wR_2 = 0.0448$ (для всех данных), $R_1 = 0.1149$, $wR_2 = 0.1173$ (для $I \geq 2\sigma(I)$), $\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max} = -0.528/0.601$ eÅ⁻³.

Элементный анализ выполнен на автоматическом анализаторе EURO Vector 3000A. ИК-спектры записаны на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием Spectrum Two, снабженном приставкой однократно нарушенного полного внутреннего отражения (Perkin Elmer). Спектры диффузного отражения изучены на спектрофотометре CINTRA 4010. Магнитное поведение комплекса изучено на SQUID-магнитометре (MPMS, Quantum Design) в интервале температур 2-300 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что в ходе реакции бис(2-пиридил-1,2,4-триазол-3-ил)этана (H_2L), 1-аминоэтан-1,1-дифосфоновой кислоты (H_4OEDP) и $CoSO_4$ (в соотношении 1 : 2 : 2) в воде при добавлении триэтиламина происходит образование комплекса, состава $[Co_2H_2L(H_2OEDP)_2(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$ (**I**).

Структура **I** исследована методом рентгеноструктурного анализа. Показано, что комплекс кристаллизуется в виде кристаллогидрата и содержит спейсерированный биядерный катион (рис. 1). Часть молекул воды занимают внешнесферное положение. В центросимметричном биядерном комплексном катионе можно выделить два мооядерных фрагмента, связанных между собой мостиковой молекулой спейсерированного бис(2-пиридил-1,2,4-триазола) ($Co \dots Co$ 7.89(1) Å). Каждый бифосфонатный анион H_2OEDP^{2-} образует с двумя катионами кобальта(II) шестичленные хелатные циклы в конформации, приближенной к конформации «ванна». Связи катиона кобальта с депротонированным кислородом бифосфонат-аниона ассиметричны и составляют 2.049(4) и 2.118(2) Å, что несколько больше по сравнению со связями катионов кобальта(II) с атомами кислорода координированных молекул воды: $Co(1)-O(1)$ 2.070(2), $Co(1)-O(2)$ 2.130(2) Å.

Связи $Co(II)$ с атомами азота триазольного фрагмента – $Co(1)-N(2)$ равны 2.115(2) Å, что короче по сравнению со связями с атомами азота пиридинового заместителя – $Co(1)-N(1)$ 2.183(2) Å и имеет значения, характерные для комплексов металлов со спейсерированными 2-пиридил-1,2,4-триазолами [10]. Длины связей и валентные углы в пределах лигандов имеют величины, близкие к обычным значениям [11].

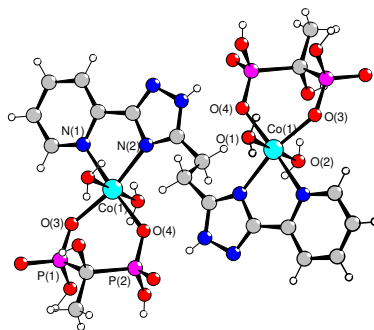


Рис. 1. Общий вид молекулы комплекса **I**. Избранные длины связей (Å): Co(1)-O(1) 2.070(2), Co(1)-O(2) 2.130(2), Co(1)-O(3) 2.049(2), Co(1)-O(4) 2.118(2), Co(1)-N(1) 2.183(2), Co(1)-N(2) 2.115(2), P(1)-O(3) 1.503(2), P(2)-O(4) 1.511(2).

Гидратные молекулы воды занимают полости кристаллической решётки и участвуют в образовании сложной системы водородных связей с вовлечением гетероциклических атомов азота ($N...O$ 2.77 Å), а также атомов кислорода фосфорильных групп ($O...O$ 2.54 - 2.67 Å). Положение двух атомов водорода не локализовано, поэтому две молекулы воды визуальнo воспринимаются как гидроксид-анионы.

Интересной особенностью кристаллической структуры комплекса **I** является наличие объемных каналов, ориентированных вдоль оси $0a$. Кроме этого комплексные молекулы упакованы послойно параллельно плоскости $b0c$. Межслоевое пространство занято молекулами воды.

Магнетохимическое поведение комплекса **I** подтверждает степень окисления кобальта +2. Эффективный магнитный момент при 300 К составляет 6.75 М.Б. (в расчете на димер) и уменьшается до 5.1 М.Б. при понижении температуры до 2 К. Зависимость $\chi \cdot T$ от абсолютной температуры представлена на рис. 2.

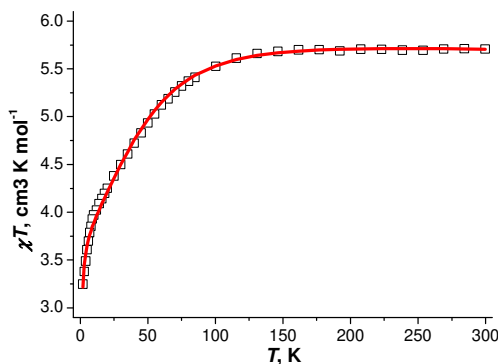


Рис. 2. Зависимость $\chi \cdot T$ от абсолютной температуры (\square – экспериментальные значения, сплошная кривая – теоретическая зависимость).

Моделирование экспериментальных данных проводилось с использованием эффективного гамильтониана (1).

$$\hat{H} = -2JS_1S_2 + D_1(\hat{S}_1^2 - \frac{1}{3}S_1(S_1 + 1)) + D_2(\hat{S}_2^2 - \frac{1}{3}S_2(S_2 + 1)) + g_1\beta\hat{S}_1 \cdot H + g_2\beta\hat{S}_2 \cdot H \quad (1),$$

где $D_{Co} = D_1 = D_2$

Параметры наилучшего приближения ($R^2 = 5.81 \cdot 10^{-5}$) составляют: $g_{xy} = 2.63$, $g_z = 2.0$ (включен в D_{Co}), $D_{Co} = 64.7 \text{ см}^{-1}$, $J = 0$, $zJ = -0.06 \text{ см}^{-1}$.

В спектрах диффузного отражения комплекса наблюдаются две широкие полосы поглощения с максимумами в области 470–510 нм, характерной для комплексов кобальта(II) [12]. ИК-спектр поглощения наряду с полосами спейсерированного 2-пиридил-1,2,4-триазола ($1610 - 1280 \text{ см}^{-1}$) содержит широкие интенсивные полосы с максимумами поглощения при $1125-500 \text{ см}^{-1}$, обусловленные валентными колебаниями связей фосфор-кислород [13]. В области около 3200 см^{-1} проявляется широкая огибающая, включающая полосы валентных колебаний молекул воды, деформационные колебания которых наблюдаются в виде слабой полосы с максимумом около 1650 см^{-1} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что использование дианиона 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты, способствующего формированию полиядерных структур, в присутствии дитопного спейсерированного бис(2-пиридил-1,2,4-триазолил)этана в реакции с ионами кобальта(II) приводит к образованию моноядерных фрагментов, связанных между собой алифатическим спейсером. Примечательно, что в рассматриваемом комплексе спейсерированный триазольный лиганд проявляет бинуклеирующий способ координации. В то время как в ранее описанных комплексах H_2L демонстрировал только мононуклеирующий способ координации [10]. Очевидно, что дополнительное комплексообразование с этидроновой кислотой расширяет координирующие возможности спейсерированных триазолов, что может оказаться перспективным для целенаправленного получения полиядерных кластеров.

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования».

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 18-13-00024) и при поддержке проекта № FZEG-2020-0030 госзадания МОН России.

Список литературы

1. Matczak-Jon E. Supramolecular chemistry and complexation abilities of diphosphonic acids / E. Matczak-Jon, V. Videnova-Adrabska // Coord. Chem. Rev. – 2005. – Vol. 249. – P. 2458–2488.

2. Hydrothermal synthesis, structures, and luminescent properties of four new zinc(II) diphosphonate hybrids with mixed ligands / W.-N. Wang, Z.-G. Sun, Y.-Yu. Zhu et al. // *Cryst. Eng. Comm.* – 2011 – Vol. 13. – P. 6099–6106.
3. Four Novel Oxomolybdenum-Organodiphosphonate Hybrids in the Presence of Cu(II)-Organonitrogen Building Blocks: Synthesis, Crystal Structures, and Surface Photovoltage Properties / S.-H. Sun, Z.-G. Sun, Zhu et al. // *Cryst. Growth Des.* – 2013. – Vol. 13. – P. 226–239.
4. Klingele M. H. The coordination chemistry of 4-substituted 3,5-di(2-pyridyl)-4H-1,2,4-triazoles and related ligands / M. H. Klingele, S. Brooker // *Coord. Chem. Rev.* – 2003. – Vol. 241. – P. 119–132.
5. Гусев, А. Н. Самоорганизация полядерных комплексов на основе спейсерированных пиридилазолов / А. Н. Гусев, В. Ф. Шульгин, М. А. Кискин // *Журнал структурной химии.* – 2019. – Т. 60, № 3. – С. 353–374.
6. Copper(II), Nickel(II) and Cobalt(II)/(III) self-assembled polynuclear complexes of bis((pyridin-2-yl)-1,2,4-triazol-3-yl)methane / A. N. Gusev, V. F. Shul'gin, I. O. Ryush et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2017. – Issue 3. – P. 704–712.
7. SMART (Control) and SAINT (Integration) Software, Version 5.0, Bruker AXS Inc., Madison (WI), 1997.
8. Sheldrick G. M., SHELX97. Program for the Solution of Crystal Structures. Göttingen University / G. M. Sheldrick – Göttingen (Germany), 1997.
9. Spek A. L. Structure validation in chemical crystallography / A. L. Spek // *Acta Crystallogr.* – 2009 – Vol. D65(2) – P. 148–152.
10. Copper(II) self-assembled clusters of bis((pyridin-2-yl)-1,2,4-triazol-3-yl)alkanes. Unusual rearrangement of ligands under reaction conditions / A. Gusev, I. Nemeč, R. Herchel et al. // *Dalton Transactions* – 2019. – Vol. 48. – P. 3052–3060.
11. 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.* – 1987. – Pt. 2, № 12. – S. 1–19.
12. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. ч. 2. / Ливер Э. – М.: Мир, 1987. – С. 109–114.
13. Supramolecular 2D and 3D frameworks based on 1-amino-2-phenylethane-1,1'-diphosphonic acid / Lingling Pan, Yi-xuan Yuan, Y. Xiao et al. // *J. Mol. Structure* – 2008. – Vol. 892. – P. 272–277.

COBALT(II) COMPLEXE WITH BIS(2-PYRIDYL-1,2,4-TRIASOL-3-YL) ETHANE AND 1-HYDROXYETANE-1,1-BISPHOSPHONIC ACID

Shulgin V. F.¹, Kryukova M. A.², Kiskin M. A.³, Gusev A. N.¹

¹*V. I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Crimea Republic, Russia*

²*Sanrt-Peterburg State University, Chemistry Institute, Sankt-Peterburg, Russia*

³*N. S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Moscow, Russia*

E-mail: shulvic@gmail.com

It was found that during the reaction of bis(2-pyridyl-1,2,4-triazol-3-yl)ethane (H₂L), 1-aminoethane-1,1-diphosphonic acid (H₄OEDP) and CoSO₄ (in a ratio of 1 : 2 : 2) in water, when triethylamine is added, a complex is formed to which the composition is [Co₂H₂L(H₂OEDP)₂(H₂O)₄]·4H₂O(I).

Structure I was investigated by X-ray diffraction analysis. It is shown that the complex crystallizes as a crystallohydrate and contains a spacer-armed binuclear cation. Some of the water molecules occupy an external position. In a centrosymmetric binuclear complex cation two mononuclear fragments can be distinguished, interconnected by a bridge

molecule of spacer-armed bis(2-pyridyl-1,2,4-triazole) (Co...Co 7.89(1) Å). Each biphosphonate anion H₂OEDP₂⁻ forms six-membered chelate cycles with two cobalt(II) cations in a conformation close to the "bath" conformation. The bonds of the cobalt cation with the deprotonated oxygen of the biphosphonate anion are asymmetric and amount to 2.049(4) and 2.118(2) Å, which is slightly more than the bonds of cobalt(II) cations with oxygen atoms of coordinated water molecules: Co(1)-O(1) 2.070(2), Co(1)-O(2) 2.130(2) Å.

Hydrate water molecules occupy the cavities of the crystal lattice and participate in the formation of a complex system of hydrogen bonds, involving heterocyclic nitrogen atoms (N...O 2.77 Å), as well as oxygen atoms of phosphoryl groups (O...O 2.54 - 2.67 Å). The position of two hydrogen atoms is non-localized, so two water molecules are visually perceived as hydroxide anions.

The magnet behavior of complex **I** confirms the degree of oxidation of cobalt +2. The effective magnetic moment at 300 K is 6.75 m.B. (per dimer) and decreases to 5.1 m.B. when the temperature drops to 2 K. In the diffuse reflection spectra of the complex, two broad absorption bands are observed with maxima in the region of 470 – 510 nm, that characteristic of cobalt(II) complexes. The IR absorption spectrum contains bands of spacer-armed 2-pyridyl-1,2,4-triazole (1610 – 1280 cm⁻¹) and wide intense bands with absorption maxima at 1125 – 500 cm⁻¹ due to valence fluctuations of phosphorus-oxygen bonds.

Keywords: complexes of cobalt(II), crystals, X-ray analysis.

References

1. Matczak-Jon E., Videnova-Adrabinska V. Supramolecular chemistry and complexation abilities of diphosphonic acids. *Coord. Chem. Rev.* **249**, 2458 (2005).
2. Wang W.-N., Sun Z.-G., Zhu Y.-Yu. et al. Hydrothermal synthesis, structures, and luminescent properties of four new zinc(II) diphosphonate hybrids with mixed ligands. *Cryst. Eng. Comm.* **13**, 6099 (2011).
3. Sun S.-H., Sun Z.-G., Zhu Y.-Yu. et al. Four Novel Oxomolybdenum-Organodiphosphonate Hybrids in the Presence of Cu(II)-Organonitrogen Building Blocks: Synthesis, Crystal Structures, and Surface Photovoltage Properties. *Cryst. Growth Des.* **13**, 226 (2013).
4. Klingele M. H., Brooker S. The coordination chemistry of 4-substituted 3,5-di(2-pyridyl)-4H-1,2,4-triazoles and related ligands. *Coord. Chem. Rev.* **241**, 119 (2003).
5. Gusev A. N., Shul'gin V. F., Kiskin M. A. Self-organization of polynuclear complexes based on spacer-armed pyridylazoles. *Journal of Structural Chemistry.* **60**, 353 (2019). (in Russ).
6. Gusev A. N., Shul'gin V. F., Ryush I. O. et al. Copper(II), Nickel(II) and Cobalt(II)/(III) self-assembled polynuclear complexes of bis((pyridin-2-yl)-1,2,4-triazol-3-yl)methane. *Eur. J. Inorg. Chem.* **3**, 704 (2017).
7. SMART (Control) and SAINT (Integration) Software, Version 5.0, Bruker AXS Inc., Madison (WI), 1997.
8. Sheldrick G. M., SHELX97. Program for the Solution of Crystal Structures. (Göttingen University. Göttingen (Germany), 1997).
9. Spek A. L. Structure validation in chemical crystallography. *Acta Crystallogr.* **D65(2)**, 148 (2009).
10. Gusev A., Nemeč I., Herchel R. et al. Copper(II) self-assembled clusters of bis((pyridin-2-yl)-1,2,4-triazol-3-yl)alkanes. Unusual rearrangement of ligands under reaction conditions. *Dalton Transactions* **48**, 3052 (2019).
11. Allen F. H., Kennard O., Watson D. G. et al. Tables of lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt. 2.* **12**, S.1 (1987).
12. Liver E. Electronic spectroscopy of inorganic compounds. Part 2.. 109 (Moscow.: Mir., 1987) (in Russ).
13. Pan Ling-ling, Yuan Yi-xuan, Xiao Y. et al. Supramolecular 2D and 3D frameworks based on 1-amino-2-phenylethane-1,1'-diphosphonic acid. *J. Mol. Structure* **892**, 272 (2008).