

УДК 541.49+546.56+547,792

Д.Н.Хоменко, Р.А.Дорошук, О.А.Егоров, Р.Д.Лампека

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ(II) НА ОСНОВЕ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА 5-(2-ПИРИДИЛ)-1,2,4-ТРИАЗОЛИЛУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ, ИХ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ВОЗМОЖНЫЙ МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ

Синтезированы три координационных соединения меди с этиловым эфиром 5-(2-пиридил)-1,2,4-триазолилуксусной кислоты (HL). Два комплекса $\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2$ и $\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{ClO}_4)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ исследованы методом рентгеноструктурного анализа. При помощи высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с масс-спектрометрическим детектированием и данных рентгеноструктурного анализа предложена схема комплексообразования в системе $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2\text{—HL}$.

ВВЕДЕНИЕ. Для целенаправленного синтеза биядерных координационных соединений часто используются лигандные системы, в состав которых входит фрагмент N–N, что делает возможным образование мостика между металлоцентрами. К таким системам относятся триазолы, а также некоторые их производные. Описанию свойств и строения комплексов на основе производных 1,2,4-триазолов посвящено множество статей и обзоров [1, 2]. В них, в основном, исследуются свойства полиядерных координационных соединений переходных металлов, электронные оболочки которых содержат незаполненные электроны, что позволяет использовать их при создании молекулярных магнетиков и накопителей информации [3–5].

Цель работы — показать перспективность использования этилового эфира 5-(2-пиридил)-1,2,4-триазолилуксусной кислоты для синтеза биядерных координационных соединений меди и вывести закономерности их образования, поскольку одной из важных задач современной биоинорганической химии является моделирование активного центра протеинов гемоглобина и тирозиназы, содержащих два иона меди [6, 7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Этиловый эфир 5-(2-пиридил)-1,2,4-триазолилуксусной кислоты синтезирован конденсацией гидразида пиколиновой кислоты с хлоргидратом моноимидоэфира малоновой кислоты по известной методике [8].

Синтез координационных соединений осуществлялся следующим образом.

$\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2$. Раствор лиганда HL (0.232 г, 1 ммоль) в 5 мл CH_3CN приливали к раствору

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.173 г, 1 ммоль) в 5 мл CH_3CN . Полученный темно-зеленый раствор оставляли при комнатной температуре на сутки. Образовавшиеся зеленые кристаллы отфильтровывали, сушили на воздухе. Выход $\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2$ составлял 71 %.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{Cu}$. Найдено, %: С 35.8; Н 3.40; N 15.7. Вычислено, %: С 36.03; Н 3.30; N 15.28.

$\text{Cu}(\text{L})_2$. К раствору $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.086 г, 1 ммоль) в 50 мл воды прибавляли раствор HL (0.232 г, 1 ммоль) в 50 мл хлороформа и встряхивали в делительной воронке. Нижний слой отделяли и сушили над безводным сульфатом натрия. Хлороформный раствор фильтровали от сульфата натрия, затем растворитель упаривали. Образовавшийся сухой остаток промывали небольшим количеством смеси хлороформ—диэтиловый эфир. Выход $\text{Cu}(\text{L})_2$ составлял 78 %.

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_8\text{O}_4\text{Cu}$. Найдено, %: С 50.6; Н 4.1; N 21.7. Вычислено, %: С 50.24; Н 4.22; N 21.30.

$\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{ClO}_4)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$. К раствору $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.185 г, 0.5 ммоль) в 5 мл CH_3CN приливали раствор HL (0.232 г, 1 ммоль) в 5 мл CH_3CN . Через несколько дней начинали образовываться кристаллы синего цвета. Их отфильтровывали, промывали ацетонитрилом и сушили на воздухе. Выход $\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{ClO}_4)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ составлял 34 %.

$\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{N}_{10}\text{O}_{12}$. Найдено, %: С 36.1; Н 3.6; N 15.8. Вычислено, %: С 35.87; Н 3.24; N 16.09.

Рентгеноструктурное исследование монокристаллов $\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2$ и $\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{ClO}_4)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ проведено при температуре 293 К на дифрактометре Bruker Apex II CCD. При съемке структуры комплекса использовали MoK_α -линии (длина волны 0.71073 Å). Структура соединений

решена прямым методом и уточнена полноатричным МНК в анизотропном приближении для всех неводородных атомов с использованием программного обеспечения CRYSTALS. Около 50 % атомов водорода локализованы из разностного синтеза Фурье, остальные задавались геометрически [9—13].

Хромато-масс-спектрометрические исследования проводили на приборе Agilent 1100 LC/MSD SL. Использовали градиентное элюирование (подвижная фаза): А — $\text{H}_2\text{O} + 0.1\% \text{HCOOH}$; Б — $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1\% \text{HCOOH}$. Колонка Zorbax SB C-18, $l=30$ мм, $d=4.6$ мм, размер частиц 1.8 мк, $t=40^\circ\text{C}$. В качестве количественного детектора применяли диодную матрицу с длиной волны 215 нм. Идентификацию пиков осуществляли с помощью однокварупольного масс-спектрометра с химической ионизацией при атмосферном давлении (APCI).

При приготовлении всех растворов для хроматографических исследований в работе ацетонитрил для хроматографии (фирмы Merck) CuCl_2 и $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ квалификации ч.д.а. использовали без дополнительной очистки, лиганд был дополнительно перекристаллизован из этилового спирта и высушен в вакууме. Исходные растворы солей и лиганда готовили растворением точных навесок в ацетонитриле и в дальнейшем применяли при получении образцов для эксперимента. Соотношение металл : лиганд в образцах изменялось в пределах от 1:0.25 до 1:2.5. После сливания рассчитанных количеств компонентов образцы перемешивали и оставляли до установления динамического равновесия (≈ 24 ч) между исходными веществами и образующимися комплексами (о чем свидетельствует неизменяемость хроматограмм со временем).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Как следует из экспериментальной части, при взаимодействии эквимольных ко-

личеств хлорида меди и HL образуется мономерный плоскоквадратный комплекс $\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2$, тогда как использование для синтеза перхлората меди и двукратного избытка лиганда ведет к биядерному комплексу состава $\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{ClO}_4)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$. Также на основе HL было получено внутрикомплексное соединение $\text{Cu}(\text{L})_2$.

Молекулярное строение $\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2$ было установлено методом рентгеноструктурного анализа (рис. 1, а, таблица). Координационное окружение меди в комплексе плоскоквадратное, образовано двумя атомами хлора и двумя атомами азота пиридинового и триазольного циклов лиганда, координированного бидентатно-хелат-

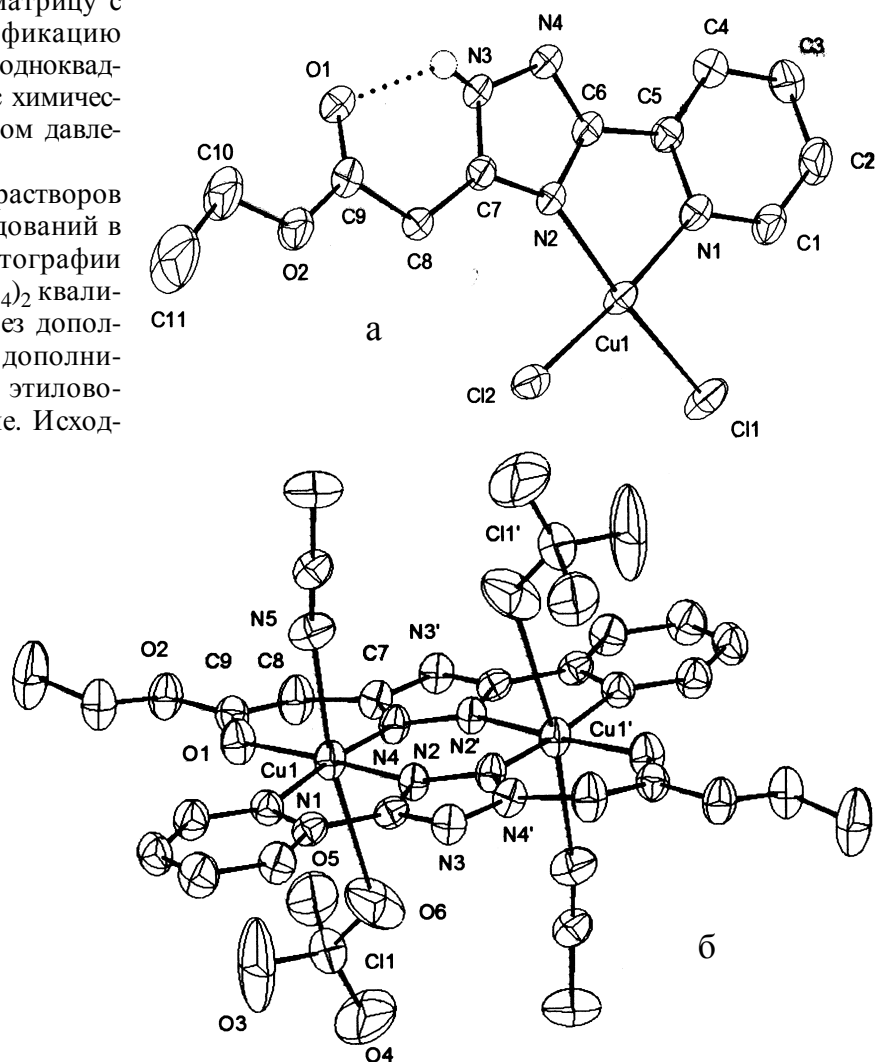


Рис. 1. Молекулярное строение соединений $\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2$ (а) и $\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{ClO}_4)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ (б).

Некоторые геометрические характеристики соединений $\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2$ и $\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{ClO}_4)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$

Соединение $\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2$			
Связь	Длина связи, Å	Связь	Длина связи, Å
Cu(1)–N(1)	2.051(3)	N(1)–C(1)	1.335(4)
Cu(1)–N(2)	2.023(3)	N(1)–C(5)	1.351(4)
O(1)–C(9)	1.196(5)	N(2)–C(6)	1.351(4)
N(3)–N(4)	1.361(4)	N(2)–C(7)	1.335(4)
Валентный угол	Величина угла, °	Валентный угол	Величина угла, °
Cl(1)–Cu(1)–Cl(2)	92.74(4)	C(1)–N(1)–C(5)	117.7(3)
Cl(1)–Cu(1)–N(1)	92.59(8)	N(3)–C(7)–C(8)	125.6(3)
Cl(2)–Cu(1)–N(2)	93.92(8)	C(7)–C(8)–C(9)	115.4(3)
N(1)–Cu(1)–N(2)	80.70(11)	O(1)–C(9)–O(2)	124.4(3)
C(6)–N(2)–C(7)	104.4(3)	O(1)–C(9)–C(8)	126.1(4)
Соединение $\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{ClO}_4)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$			
Связь	Длина связи, Å	Связь	Длина связи, Å
Cu(1)–O(1)	1.993(2)	N(4)–C(7)	1.330(4)
Cu(1)–N(1)	2.023(3)	C(7)–C(8)	1.493(5)
Cu(1)–N(2)	1.964(3)	C(8)–C(9)	1.494(5)
Cu(1)–N(4)	1.931(3)	O(1)–C(9)	1.216(4)
Cu(1)–N(5)	2.387(4)	N(2')–N(4)	1.355(4)
Cu(1)–O(6)	2.782(2)		
Валентный угол	Величина угла, °	Валентный угол	Величина угла, °
O(1)–Cu(1)–N(1)	93.19(12)	N(4)–C(7)–C(8)	124.7(3)
N(1)–Cu(1)–N(2)	81.08(12)	C(7)–C(8)–C(9)	116.3(3)
O(1)–Cu(1)–N(4)	88.85(11)	O(1)–C(9)–C(8)	127.0(3)
N(2)–Cu(1)–N(4)	96.90(11)	Cu(1)–N(4)–C(7)	130.6(2)
Cu(1)–N(2)–N(4)	139.6(2)	Cu(1)–O(1)–C(9)	131.0(3)
Cu(1)–N(4)–N(2')	123.2(2)		

но с образованием пятичленного металлоцикла. Расстояния медь–азот пиридинового и триазольного циклов составляют соответственно 2.051(3) и 2.032(3) Å, а угол NCuN — 80.70(11)°. Система связей $\text{Cu}(1)\text{N}(1-4)\text{C}(1-7)$ практически планарна и ее отклонения от среднеквадратической плоскости не превышают 0.033 Å, диэдральные углы между центральной $\text{Cu}(1)\text{N}(1)\text{N}(2)\text{C}(5)\text{C}(6)$ плоскостью и кольцами $\text{N}(1)\text{C}(1-5)$, $\text{N}(2-4)\text{C}(6)-\text{C}(7)$ составляют лишь 1.7 и 2.0° соответственно.

Интересной особенностью данной структуры является существование сильной внутримолекулярной водородной связи (рис. 1) между водородом триазольного кольца и кислородом сложноэфирной группы $\text{N}(3)-\text{H}\dots\text{O}(1)$ ($\text{N}\dots\text{O}$ 2.681(4) Å, NHO 126.6°).

В кристаллическом состоянии соединение $\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{ClO}_4)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ является центросимметрическим димером, расстояние $\text{Cu}\dots\text{Cu}$ составляет 3.928(1) Å (рис. 1, б, таблица). Лиганд входит в состав комплекса в депротонированной форме и триазол служил мостиком между двумя металлоцентрами. Координационные полиэдры атомов Cu представляют собой незначительно искривленные октаэдры, образованные двумя ионами L^- в экваториальных положениях и дополненные молекулой ацетонитрила и перхлорат-ионом — в аксиальных. Каждый лиганд образует пяти- и шестичленный металлоцикл с разными атомами меди. Координация ионами металлов происходит через азот пиридинового кольца, N^1 и N^2 триазола, а также карбонильный кислород сложноэфирной группы. Отклонения валентных углов при атомах Cu от идеальных значений 90.0 и 180.0 составляют 1.1—9.8°. Центральный шестичленный металлоцикл $\text{Cu}(1)\text{N}(2)-\text{N}(4')\text{Cu}(1')\text{N}(2')\text{N}(4)$ в $\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{ClO}_4)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ идеально плоский.

Для более детального исследования систем Cu^{2+}/HL изучали хроматограммы растворов с постоянной концентрацией соли металла (CuCl_2 или $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$) и различными кон-

центрациями HL . Соотношение метал : лиганд изменялось в пределах от 1:0.25 до 1:2.5.

Хроматограмма чистых CuCl_2 и $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ в условиях эксперимента характеризуется наличием двух пиков, что может быть обусловлено образованием сольватов меди разного состава. В обоих случаях при добавлении небольших количеств лиганда к раствору соли наблюдается уменьшение интенсивности исходных пиков, а также появление новых.

В случае CuCl_2 на хроматограмме образца с мольным соотношением металл:лиганд 1:0.25 наблюдается несколько пиков, появление которых можно объяснить образованием различных комплексов. Дальнейшее увеличение концентрации лиганда в исследуемых растворах вызывает уменьшение интенсивности всех пиков, кроме одного. Так, хроматограмма для системы, в которой мольное соотношение металл : лиганд составляет 1:2.5, характеризуется присутствием одного пика. Полученные результаты могут указывать на доминирование комплекса одного состава уже при соотношении металл : лиганд 1:0.5. Такой характер хроматограмм можно объяснить также тем, что в условиях эксперимента разность времени выхода комплексов незначительна и их пики сливаются в один. Следует отметить, что масс-спектрометрические исследования продукта(ов) комплексообразования показали присутствие молекулярного иона, который отвечает комплексу состава Cu(L)_2 .

Более информативными оказались результаты, полученные при исследовании хроматограмм с различным соотношением $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ и HL (рис. 2). В данном случае наблюдаются четыре пика, интенсивность которых изменялась в зависимости от количества добавленного лиганда. Добавление HL к раствору соли обуславливает появление на хроматограмме пика вещества со временем выхода t 1.132 мин. При дальнейшем же увеличении концентрации лиганда на хроматограмме появляются пики с t 1.023, 1.186, 1.324 мин. Одновременно с этим интенсивность пика с t 1.132 мин уменьшается. Хроматограмма на рис. 2, *г, д*, которая отвечает мольному соотношению металл:лиганд 1:2 и

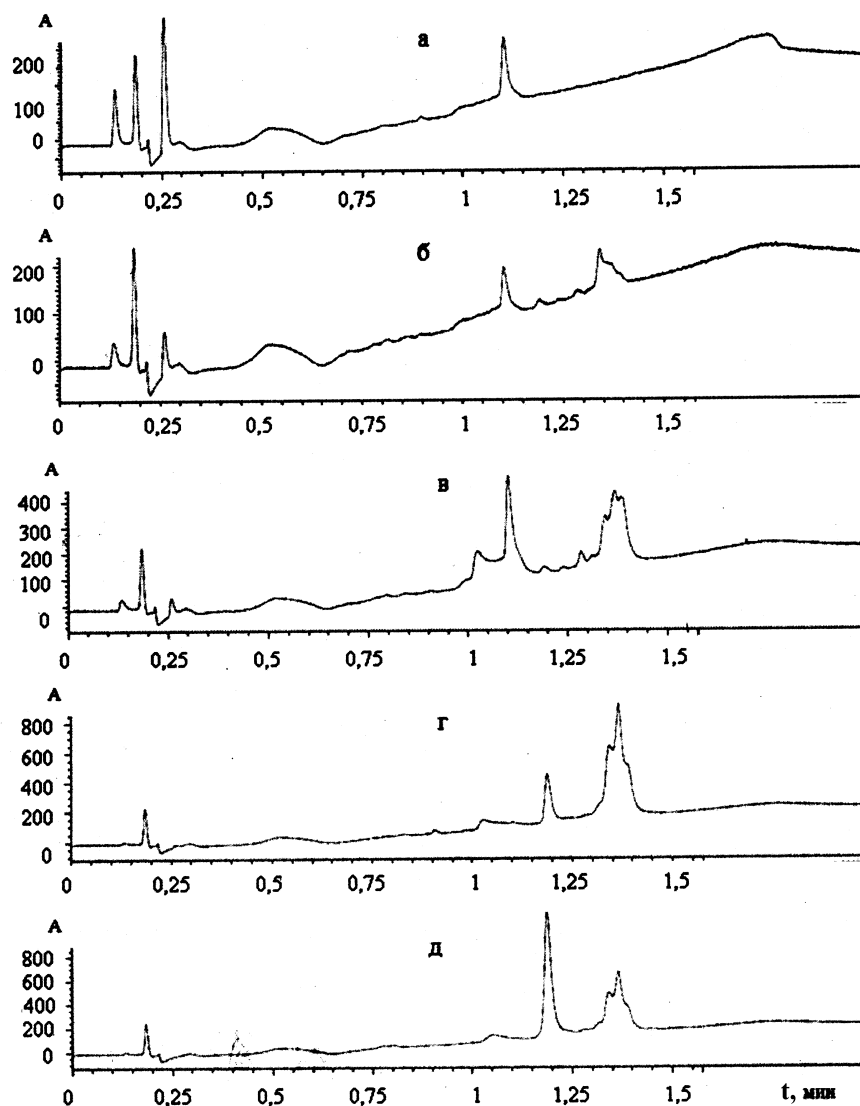


Рис. 2. Хроматограммы растворов (растворитель CH_3CN) состава $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2/\text{HL}^1$ с различным начальным соотношением компонентов: *а* — 1/0.5; *б* — 1/1; *в* — 1/1.5; *г* — 1/2; *д* — 1/2.5.

1:2.5 соответственно, характеризуется наличием только двух пиков. Масс-спектры этих продуктов показали присутствие молекулярных ионов, которые можно отнести к соединениям состава и строения, приведенным на рис. 3.

Таким образом, комплекс проведенных исследований, а именно РСА координационных соединений, выделенных в кристаллическом состоянии, и данные ВЭЖХ для систем Cu^{2+}/HL , с нашей точки зрения, позволяют предложить схему взаимодействия $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ и HL

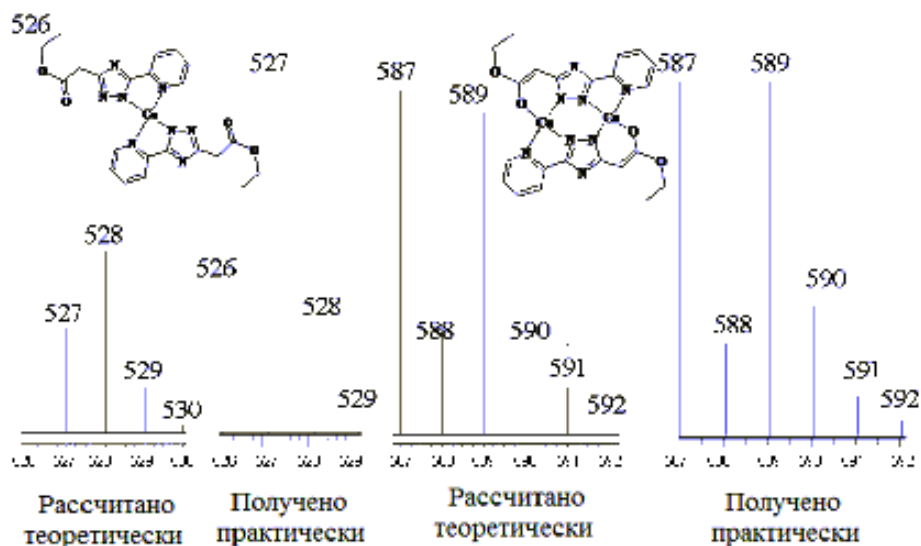


Рис. 3. Масс-спектры продуктов реакции и предложенные структуры, которые соответствуют наблюдаемым молекулярным ионам.

(рис. 4). Пик при t 1.324 мин отвечает выходу $\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{Cl-O}_4)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, а при 1.186 мин — нейтрального $\text{Cu}(\text{L})_2$.

На основании сказанного выше можно заключить, что при достаточном избытке HL при взаимодействии с Cu^{2+} независимо от противоиона образуется $\text{Cu}(\text{L})_2$. Это соединение выделено в индивидуальном виде экстракцией в хлороформ. Образование $\text{Cu}(\text{L})_2$ в растворе ацетонитрила происходит через промежуточные соединения, структура

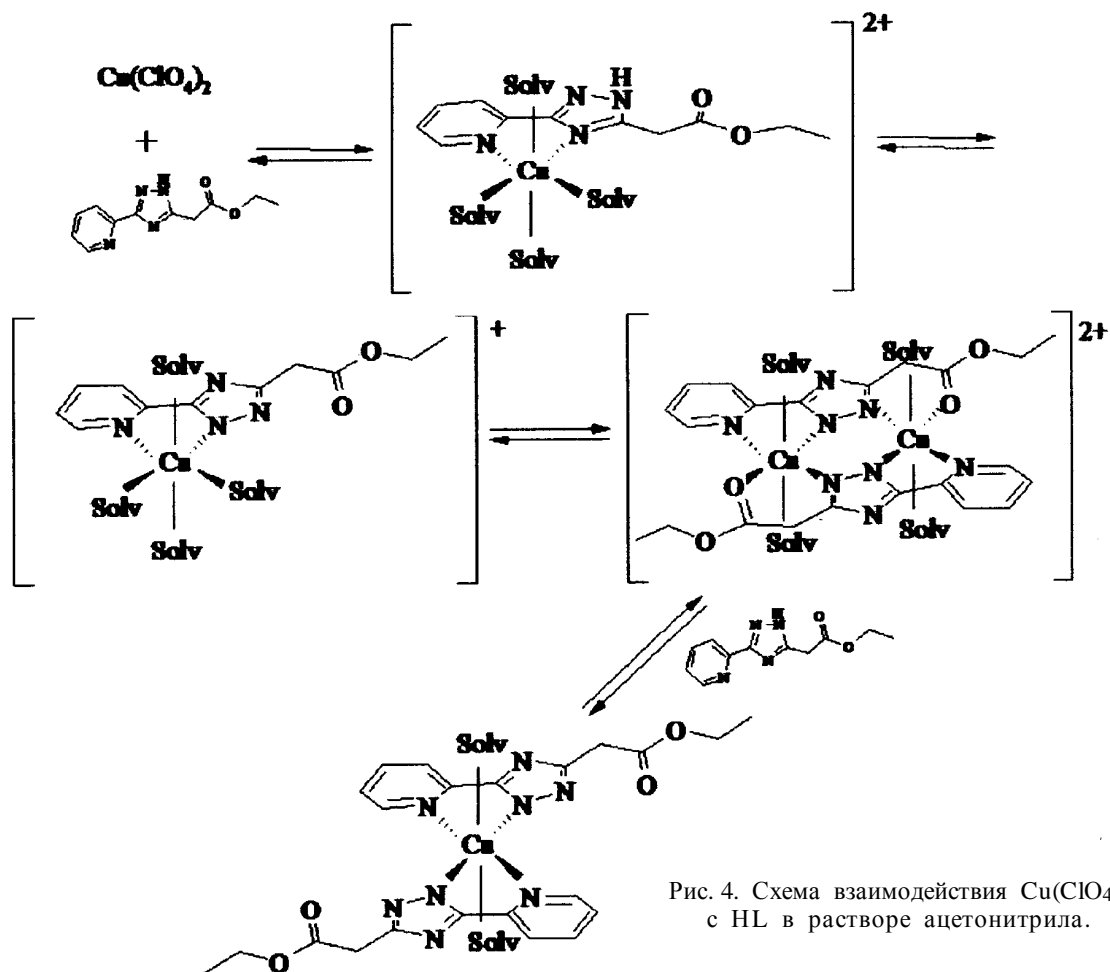


Рис. 4. Схема взаимодействия $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ с HL в растворе ацетонитрила.

которых зависит от используемого противоиона. В частности, можно утверждать, что при использовании в качестве исходной соли $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ синтез $\text{Cu}(\text{L})_2$ осуществляется через промежуточный биядерный комплекс. Данный факт также свидетельствует о том, что этиловый эфир 5-(2-пиридил)-1,2,4-триазолилуксусной кислоты, а также системы со схожим расположением донорных атомов можно применить для получения биядерных комплексов меди.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано три координаційні сполуки міді з етиловим ефіром 5-(2-піридил)-1,2,4-триазолилуксусної кислоти (HL). Два комплекси $\text{Cu}(\text{H-L})\text{Cl}_2$ та $\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{ClO}_4)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ досліджено методом рентгеноструктурного аналізу. За допомогою високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ) з мас-спектрометричним детектуванням і даних рентгеноструктурного аналізу запропоновано схему комплексоутворення в системі $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2\text{—HL}$.

SUMMARY. Three copper complexes on the basis of 5-(2-pyridyl)-1,2,4-triazolylicetic have been synthesized. The X-ray diffraction study was carried out for the compounds $\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2$ and $\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{ClO}_4)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$. The paths of complex formation were proposed on the basis of LC/MS and X-Ray data.

Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко

ЛИТЕРАТУРА

1. Klingele M.H., Brooker S. // *Coord. Chem. Rev.* -2003. -**241**, № 1–2. -P. 119—132.
2. Kitchen J.A., Brooker S. // *Ibid.* -2008. -**252**, № 18–20. -P. 2072—2092.
3. Prins R., Paul J.M., Birker W.L. et al. // *Inorg. Chem.* -1985. -**24**. -P. 4128—4133.
4. Matouzenko G.S., Bousseksou A., Borshch S.A. et al. // *Ibid.* -2004. -**43**, № 1. -P. 227—236.
5. Moliner N., Gaspar A.B., Carmen Muoz M. et al. // *Ibid.* -2001. -**40**, № 16. -P. 3986—3991.
6. Klingele J., Decherta S., Meyer F. // *Coord. Chem. Rev.* -2009. -**253**. -P. 2698—2741.
7. Selmeczi K., Reglier M., Giorgi M., Speier G. // *Ibid.* -2003. -**245**. -P. 191—201.
8. Хоменко Д.Н., Дорошук Р.А., Лампека Р.Д. // *Укр. хим. журн.* -2009. -**75**, № 7. -С. 30—34.
9. Kuleshova L.N., Zorkii P.M. // *Acta Crystallogr. B.* -1981. -**37**, № 7. -P. 1363—1366.
10. Bertolasi V., Gilli P., Ferreti V., Gilli G. // *Ibid.* -1995. -**51**, № 3. -P. 1004—1015.
11. Sheldrick G.M. SADABS: Program for scaling and correction of area detector data. -University of Göttingen, Germany, 1996.
12. Watkin D.J., Prout C.K., Carruthers J.R., Betteridge P.W. CRYSTALS Issue 10. Oxford: Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, 1996.
13. Carruthers J.R., Watkin D.J. // *Acta Crystallogr. A.* -1979. -**35**, № 3. -P. 698—699.

Поступила 19.12.2011