

Д.Н.Хоменко, Р.А.Дорошук, Р.Д.Лампека

**ЯМР-СПЕКТРАЛЬНОЕ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЦИНКА
С ПРОИЗВОДНЫМИ 3-(2-ПИРИДИЛ)-1,2,4-ТРИАЗОЛА**

Определена кристаллическая структура двух координационных соединений цинка с амидом и этиловым эфиром 5-(2-пиридил)-1,2,4-триазолилуксусной кислоты. На основе данных ЯМР-спектров, записанных при пониженных температурах, сделаны выводы о возможной структуре полученных комплексов в растворе.

ВВЕДЕНИЕ. Важной структурной составляющей многих природных и синтетических биологически-активных веществ являются разнообразные гетероциклические соединения, в частности, 1,2,4-триазолы, которые представляют интерес с точки зрения как бионеорганической, так и координационной химии. Строение триазолов по своим структурным особенностям напоминает пиразол и имидазол, кислотнo-основная природа которых обуславливает возможность их нахождения в составе комплексов как в ацидо-, так и в нейтральной форме.

Одним из перспективных направлений развития координационной химии является синтез комплексов, которые могут быть использованы в качестве модельных при изучении металлзависимых биологических процессов. Существует ряд работ по исследованию пиразолсодержащих биядерных комплексов цинка — эффективных катализаторов расщепления фосфоэфиров [1], что делает актуальным также исследование 3,5-бизамещенных триазолов, способных к образованию полядерных координационных соединений. Также изучение координационных соединений цинка с хелатирующими лигандами актуально в контексте разработки флуорофоров — соединений для измерения распределения и концентрации ионов металла в биологических системах. Одними из первых лигандов, способных выполнять такую функцию, были сульфамиды 8-аминохинолина, которые за счет депротонирования сульфамидной группы могут образовывать хелатные координационные соединения [2].

В данной работе представлен синтез комплексов цинка с этиловым эфиром 5-(2-пиридил)-1,2,4-триазолилуксусной кислоты (HL^1) и ами-

дом 5-(2-пиридил)-1,2,4-триазолилуксусной кислоты (HL^2). Определена кристаллическая структура соединений $Zn(HL^1)_2(NO_3)_2$ и $Zn(HL^2)_2(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$. На основе данных ЯМР-спектров, записанных при пониженных температурах, сделаны предположения о структуре полученных комплексов в растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Для синтеза комплексов использовали $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ марки ч.; этиловый эфир 5-(2-пиридил)-1,2,4-триазолилуксусной кислоты получали по ранее описанной методике [3].

Амид 5-(2-пиридил)-1,2,4-триазолилуксусной кислоты. К 20 мл концентрированного раствора аммиака прибавляли 2.32 г (0.01 моль) HL^1 . Полученный раствор кипятили с обратным холодильником на протяжении одного часа, затем растворитель упаривали в вакууме. Сухой остаток перекристаллизовывали из смеси этанол—ацетонитрил. HL^2 кристаллизовался в виде белого порошка. Выход — 1.3 г, 64 %.

Вычислено, %: $C_9H_9N_5O$. С 53.20; Н 4.46; N 34.46. Найдено, %: С 53.5; Н 4.4; N 34.3.

$Zn(HL^1)_2(NO_3)_2$. К раствору $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.148 г, 0.5 ммоль) в 5 мл CH_3CN приливали раствор HL^1 (0.232 г, 1 ммоль) в 15 мл хлороформа. При медленной кристаллизации в течение двух дней при комнатной температуре из этого раствора выпадали бесцветные кристаллы. Их отфильтровывали, промывали смесью ацетонитрил—хлороформ и сушили на воздухе. Выход $Zn(HL^1)_2(NO_3)_2$ составил 76 %.

Вычислено, %: $C_{22}H_{24}N_{10}O_{10}Zn$. С 40.41; Н 3.70; N 21.42. Найдено, %: С 40.4; Н 3.9; N 21.1.

$Zn(HL^2)_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$. К раствору $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.148 г, 0.5 ммоль) в 5 мл CH_3OH при-

ливали раствор HL^2 (0.207 г, 1 ммоль) в 10 мл CH_3OH . При медленной кристаллизации в течение двух дней при комнатной температуре из раствора выпадали бесцветные кристаллы. Их отфильтровывали, промывали смесью метанол—хлороформ и сушили на воздухе. Выход $\text{Zn}(\text{HL}^2)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ составил 48 %.

Вычислено, %: $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_{12}\text{O}_{11}\text{Zn}$. С 34.28; Н 3.69; N 25.88. Найдено, %: С 33.8; Н 3.8; N 26.2.

Спектры ЯМР регистрировали на приборе Bruker Avance DRX 500 на частоте 500 МГц (^1H). Для отсчета химического сдвига в спектрах ПМР в качестве вторичного эталона использовали: в $\text{DMSO}-d_6$ — центральный сигнал остаточных протонов $\text{DMSO}-d_6$ ($\delta = 2.503$ м.д.), в метаноле- d_4 — химический сдвиг протонов группы CH_3 ($\delta = 3.31$ м.д.).

РСА проводили по стандартной методике при комнатной температуре на дифрактометре Bruker Apex II CCD с использованием MoK_α -излучения (длина волны — 0.71073 Å). Основные параметры эксперимента указаны в таблице. Кристаллические структуры расшифрованы прямым методом с использованием пакета программ CRYSTALS [4—8].

Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного эксперимента

Параметр	$\text{Zn}(\text{HL}^1)_2(\text{NO}_3)_2$	$\text{Zn}(\text{HL}^2)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Эмпирическая формула	$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_{10}\text{O}_{10}\text{Zn}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_{12}\text{O}_{11}\text{Zn}$
Формульный вес	653.87	649.84
Температура, К	293(2)	293(2)
Пространственная группа	$P2_1/n$	$Fddd$
$a, b, c, \text{Å}$	9.1159(4), 19.8640(9), 15.5880(8)	11.5619(6), 29.3676(12), 32.311(2)
$\alpha, \beta, \gamma, \text{град.}$	90, 99.970(2), 90	90, 90, 90
Объем, Å^3	2780.0(2)	10970.9(10)
Z	4	32
$d_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	1.56	1.57
Область съемки, $\theta, \text{град.}$	от 1.68 до 28.52	от 1.87 до 26.37
Пределы h, k, l	$-12 \leq h \leq 12, -25 \leq k \leq 26, -14 \leq l \leq 20$	$-13 \leq h \leq 14, -27 \leq k \leq 36, -39 \leq l \leq 32$
$I_{hkl} \text{ измер} / I_{hkl} \text{ независ}$	15797/6572 [$R(\text{int}) = 0.0003$]	16788/2803 [$R(\text{int}) = 0.0003$]
GOOF	1.101	1.101
F(000)	1344	5344
$R(I > 2\sigma_I)$	$R_1 = 0.0372, wR_2 = 0.0412$	$R_1 = 0.0483, wR_2 = 0.0516$
$R(I_{\text{изм}})$	$R_1 = 0.0728, wR_2 = 0.0567$	$R_1 = 0.0702, wR_2 = 0.0571$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Кристаллическая и молекулярная структуры $\text{Zn}(\text{HL}^1)_2(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Zn}(\text{HL}^2)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1, таблица)

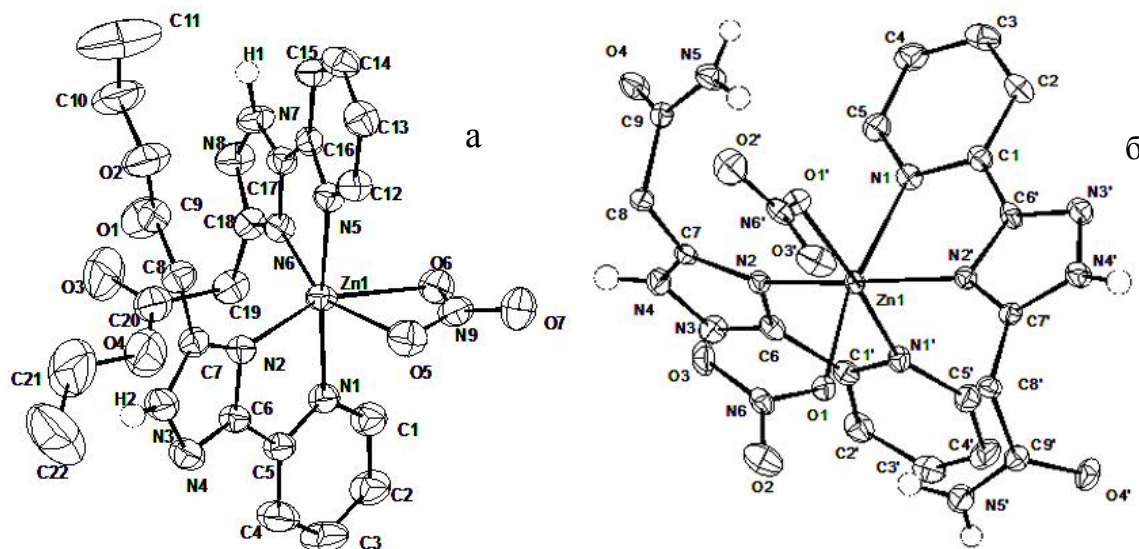


Рис. 1. Молекулярная структура $[\text{Zn}(\text{HL}^1)_2(\text{NO}_3)]^+$ (а) и $\text{Zn}(\text{HL}^2)_2(\text{NO}_3)_2$ (б).

были установлены с помощью рентгеноструктурного анализа. В обоих случаях координационная сфера центрального иона цинка образована двумя молекулами органического лиганда, координированного бидентатно-хелатно, и дополнена до шести нитрат-анионами. Координация лигандов осуществляется посредством атома азота пиридинового и N⁴ триазольного циклов. Расстояния Zn–N изменяются и составляют 2.053–2.207 Å. Координационный полиэдр цинка в полученных соединениях можно охарактеризовать как искаженный октаэдр; отклонения углов от идеальных значений (90° и 180°) составляют 15.7° и 13.1° для Zn(HL¹)₂(NO₃)₂ и Zn(HL²)₂(NO₃)₂·3H₂O соответственно.

Следует отметить следующую особенность строения соединения Zn(HL¹)₂(NO₃)₂: органические лиганды в пределах одной координационной сферы отличаются конформацией и находятся в различных таутомерных формах (рис. 2). Такое строение координационного соединения судя по всему обусловлено особенностями кристаллической упаковки, а именно стабилизацией определенных таутомерных форм за счет образования межмолекулярных водородных связей с внешнесферным нитрат-анионом (рис. 3, а).

Системы водородных связей в кристаллах полученных соединений существенно отличаются. Так, в случае Zn(HL¹)₂(NO₃)₂ наблюдается образование водородных связей между протонами триазольных циклов лигандов, входящих в состав комплексного катиона [Zn(HL¹)₂NO₃]⁺, инекоординированными нитрат-анионами. Следствием таких связей являются полимерные цепи типа ...[Zn(HL¹)₂NO₃]⁺(NO₃)⁻[Zn(HL¹)₂NO₃]⁺(NO₃)⁻[Zn(HL¹)₂NO₃]⁺... (рис. 3, а).

Для Zn(HL²)₂(NO₃)₂·3H₂O, в результате образования межмолекулярных водородных связей N(4)–H(41)...O(4) (N...O 2.670(5) Å, (N...O 2.670(5) Å, NHO 163°), N(5)–H(51)...O(1) (N...O 2.981 (5) Å, NHO 147°) и N(5)–H(51)...O(4) (N...O 3.033 (5) Å, NHO 164°), наблюдается образование сложной двумерной сетки (рис. 3, б).

ПМР-спектры исследуемых координационных соединений в растворе DMSO-d₆ не позволяют сделать однозначные выводы об их строении из-за существ-

венного уширения сигналов протонов, которое обусловлено какими-либо динамическими процессами. Область ароматических протонов ПМР-спектра Zn(HL¹)₂(NO₃)₂ в дейтерометаноле при комнатной температуре характеризуется присутствием трех уширенных пиков (рис. 4). Анализируя их положение и мультиплетность, мож-

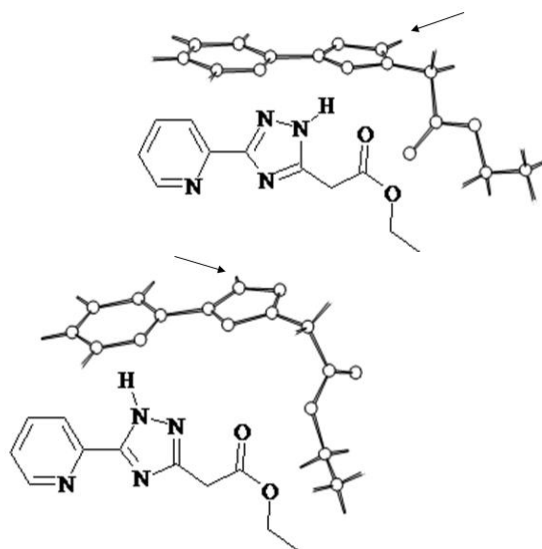


Рис. 2. Лиганды, образующие координационную сферу [Zn(HL¹)₂NO₃]⁺. Стрелкой указано положение протона.

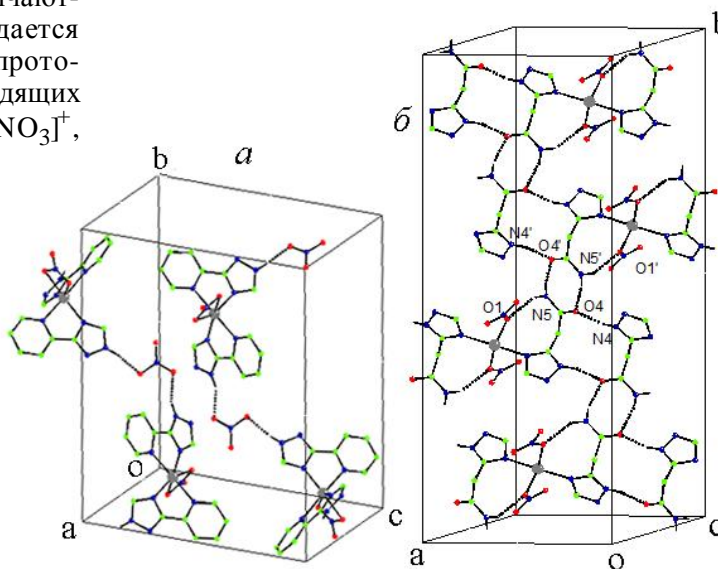


Рис. 3. Системы водородных связей в кристаллах Zn(HL¹)₂(NO₃)₂ (а) и Zn(HL²)₂(NO₃)₂·3H₂O (б). Для упрощения рисунка сложэфирные группы (а), пириidinовые циклы и молекулы воды (б) не показаны.

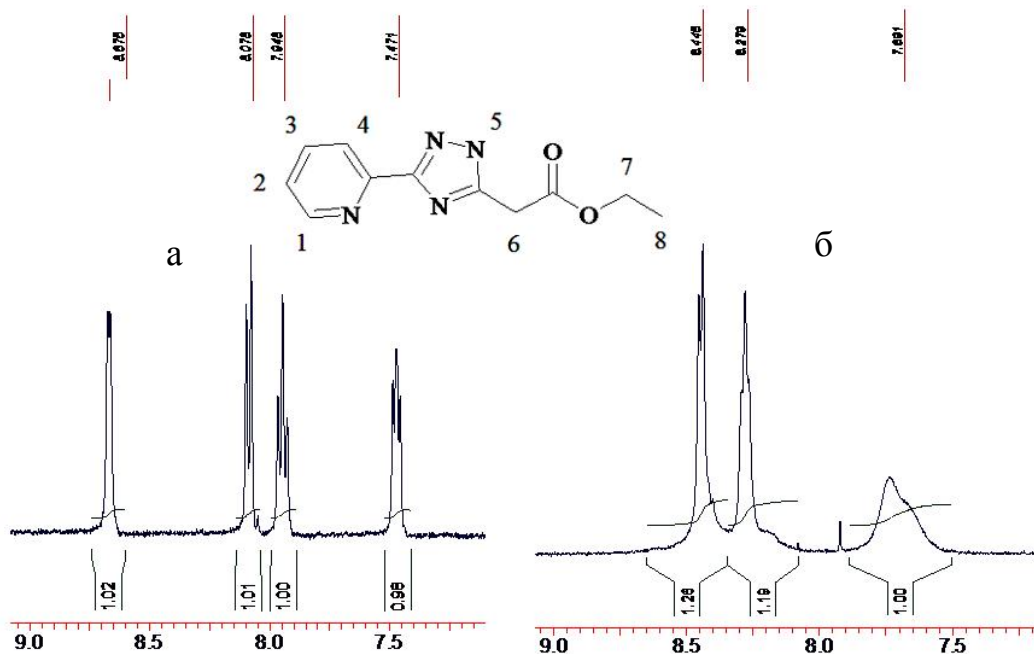
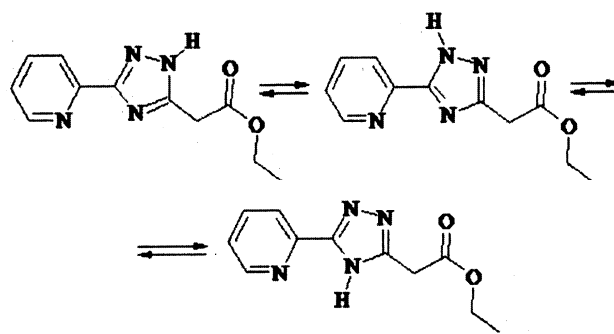


Рис. 4. Фрагменты ПМР-спектра HL^1 (а) и $Zn(HL^1)_2(NO_3)_2$ (б) при комнатной температуре (записаны в CD_3OD).

но предположить, что дублет при 8.45, триплет при 8.28 и широкий пик в области 7.5—7.8 м.д. соответствуют сигналам 4, 3 и 2-го протонов (тут и далее протоны обозначены в соответствии с нумерацией, приведенной на рис. 4). Интересной особенностью этой области спектра является отсутствие четкого сигнала α -пиридинового протона и повышенное значение интегральных интенсивностей дублета и триплета (рис. 4, б). Таким образом, из-за сильного уширения сигнала невозможно установить величину его химического сдвига. Из этих данных можно сделать вывод, что сигнал протона 1 в комплексе $Zn(HL^1)_2(NO_3)_2$ смещается в область более сильного поля относительно некоординированного лиганда.

Охлаждение раствора образца $Zn(HL^1)_2(NO_3)_2$ (исследование $Zn(HL^2)_2(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ в аналогичных условиях не проводилось из-за ограниченной растворимости комплекса) приводит к появлению новых сигналов, которые мы отнесли к α -протону пиридинового кольца, а также к расщеплению широкого сигнала от соседнего протона в области 7.8—7.5 м.д., на четыре мультиплета (рис. 5). В случае изучаемых систем такое расщепление может быть обусловлено присутствием лиганда в растворе в трех тау-

томерных формах, взаимный переход которых замедляется при охлаждении и, как результат, в ПМР-спектре должны, теоретически, наблюдаться сигналы протонов от каждого таутомера:



Практически, из-за схожести структур таутомеров, значительно отличается лишь резонансная частота протонов (групп протонов), непосредственно принимающих участие во взаимопревращении одного изомера в другой, а также близлежащих протонов. В нашем случае существование лиганда в различных таутомерных формах должно обуславливать уширение сигнала в ПМР-спектре ближайшего к триазольному циклу протона, что не наблюдается. Напротив, сигнал протона 4 единственный, о мультиплетности которого можно однозначно сказать, что

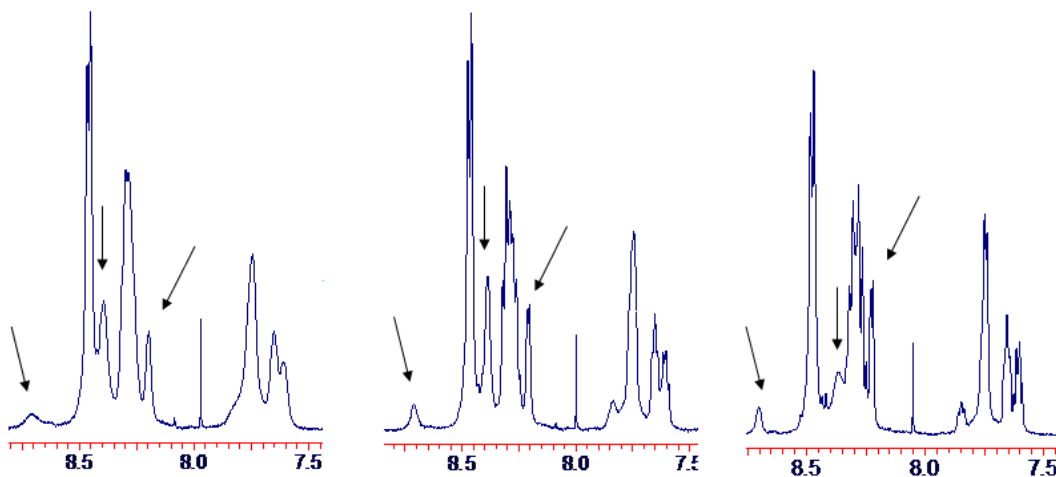


Рис. 5. Фрагменты ПМР-спектра $Zn(HL^1)_2(NO_3)_2$ при 10 (а), -10 (б) и 30 °С (в). Стрелками указаны сигналы α -протона пиридинового кольца.

это дублет. Еще одной причиной уширения сигналов в ПМР-спектре может быть существование в растворе $Zn(HL^1)_2(NO_3)_2$ динамического равновесия между комплексными частичками с разным окружением центрального атома. При этом наибольшее влияние ион металла будет оказывать на 1 и 2 протоны, что и подтверждается ЯМР-спектрами.

Таким образом, на примере $Zn(HL^1)_2(NO_3)_2$ показано, что изучаемые координационные соединения не сохраняют свое строение при растворении в метаноле и существуют в виде частиц с разной геометрией координационного окружения центрального атома. На присутствие среди них частиц с тетраэдрическим окружением цинка может указывать сильнополюсный сдвиг α -протона пиридинового кольца по сравнению с некоординированным лигандом, что согласуется с литературными данными [9].

РЕЗЮМЕ. Встановлено кристалічну структуру двох координаційних сполук цинку з амідом та етиловим ефіром 5-(2-піридил)-1,2,4-тріазолілоцтової кислоти. На основі даних ЯМР-спектрів, записаних при понижених температурах, зроблено висновки щодо можливої будови отриманих комплексів у розчині.

Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко

SUMMARY. Crystal structure of two coordination compounds of zinc with 5-(2-pyridyl)-1,2,4-triazolylacetic acid ethyl ether and amid has been studied. Probable structure of obtained compounds in methanol solution were founded by means of low temperature NMR-spectroscopy.

ЛИТЕРАТУРА

1. Benning M.M., Hong S.-B., Raushel F.M. et al. // J. Biol. Chem. -2000. -**275**. -P. 30556—30560.
2. Kimura E., Koike T. // Chem. Soc. Rev. -1998. -**27**. -P. 179—184.
3. Хоменко Д.Н., Дорощук Р.А., Лампека Р.Д. // Укр. хим. журн. -2009. -**75**, № 7. -С. 30—34.
4. Kuleshova L.N., Zorkii P.M. // Acta Crystallogr. B. -1981. -**37**, № 7. -P. 1363—1366.
5. Bertolasi V., Gilli P., Ferreti V., Gilli G. // Ibid. -1995. -**51**, № 3. -P. 1004—1015.
6. Sheldrick G.M. SADABS: Program for scaling and correction of area detector data. -University of Göttingen, Germany, 1996.
7. Watkin D.J., Prout C.K., Carruthers J.R., Betteridge P.W. CRYSTALS Issue 10. Oxford: Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, 1996.
8. Carruthers J.R., Watkin D.J. // Acta Crystallogr. A. -1979. -**35**, № 3. -P. 698—699.
9. Nikitin S.O., Lampeka R.D., Volovenko Y.M. et al. // Polyhedron. -2008. -**27**. -P. 1161—1167.

Поступила 19.12.2011