

Л. В. Пенкова, І. О. Фрицький, В. О. Павленко, М. Хаукка,  
Ф. Майєр

## Будова, спектральні та кріомагнетохімічні властивості біядерного комплексу міді (II) з 4-метил-3,5-ди(1-оксиміноетил)піразолом

(Представлено членом-кореспондентом НАН України М. С. Слободяником)

*Binuclear complex of copper(II) with formula  $[\text{Cu}_2(\text{L}-\text{H})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (L-4-methyl-3,5-di(1-oxyiminoethyl)-1H-pyrazole) is synthesized, and its magnetic and spectral properties are studied. Existence of binuclear structural units is proved by X-ray single crystal investigations and mass-spectroscopy. The cryomagnetic study of the complex has revealed the antiferromagnetic interaction.*

Створення синтетичних систем, які моделюють будову активних центрів металоферментів та імітують їх функції, дає змогу краще зрозуміти механізми ензиматичних реакцій, що відбуваються в біологічних системах, а це, в свою чергу, дає підґрунтя для розробки ефективних каталізаторів різноманітних гідролітичних та окисно-відновних реакцій. У живій природі досить поширеними є активні центри ензимів, які містять два або більше іонів металів. Такі центри були знайдені у складі багатьох білків.

Для дослідження структурних та механістичних властивостей біядерних активних центрів було створено модельні системи на основі низькомолекулярних координаційних сполук. В останні роки широко застосовували лігандні системи на основі 1H-піразолу [1, 2]. Завдяки додатковим хелатуючим групам у **3** і **5** положеннях гетероциклу такі ліганди ефективно координують два іони металів, які можуть взаємно розташовуватися в певному заданому діапазоні міжметальних відстаней. Протягом останніх років багато біядерних координаційних сполук, які успішно застосовували для моделювання активних центрів різноманітних біметальних гідролітичних та редокс-ферментів, описано в роботах [3, 4]. Практично всі використані при цьому лігандні системи містили різноманітні замісники амінного та тіольного типів у **3** і **5** положеннях гетероциклу. До цього часу піразолатні ліганди, які б містили у цих положеннях сильно електроноакцепторні групи, які одночасно були б високоефективними хелатуючими групами (наприклад, карбоксильні, оксимні, амідні, гідроксаматні), не використовували для біоміметичного моделювання біметальних ферментів. На нашу думку, використання таких систем могло б значно розширити асортимент лігандних систем піразолатного типу, а також призвести до істотного поліпшення функціональних властивостей синтетичних моделей. У даному повідомленні описано перші результати дослідження донорних властивостей ліганду 4-метил-3,5-ди(1-оксиміноетил)піразолу (**L**), який містить у **3** і **5** положеннях піразольного кільця оксимні групи.

Ліганд **L** синтезований за методикою L. Wolff (1902) та ідентифікований елементним аналізом, ESI-мас-спектрометрією та ІЧ спектроскопією.

Комплекс  $[\text{Cu}_2(\text{L}-\text{H})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  одержано додаванням до 0,25 ммоль (0,049 г) **L** у 2,5 мл метанолу послідовно 0,5 ммоль (0,028 г) КОН у 5 мл воді, а потім 0,25 ммоль (0,046 г)  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  у 2,5 мл воді. Суміш перемішували 30 хв. До отриманого коричневого

розчину додавали 0,25 ммоль (0,047 г)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  у 2,5 мл води. Суміш перемішували ще 30 хв. Отриманий розчин темно-зеленого кольору випаровували на повітрі. Через кілька днів утворені темно-зелені кристали відфільтровували, промивали водою та висушували на повітрі.

Для  $\text{Cu}_2\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_{10}\text{O}_{11}$  розраховано, %: С 29,14; Н 3,67; N 21,24; Cu 19,27. Знайдено: С 29,3; Н 3,7; N 21,0; Cu 19,6.

У вихідному ліганді **L** смуга валентних коливань  $\nu$  (N–O) оксимної групи знаходиться при  $930\text{ см}^{-1}$ . Утворення зв'язку Cu–N підтверджується зсувом цієї характеристичної смуги у високочастотну область на  $130\text{ см}^{-1}$  [5]; це вказує на те, що в утвореному комплексі відбувається перерозподіл електронної густини в оксимній групі, внаслідок чого порядок зв'язку N–O зростає.

Результати ESI мас-спектрометрії вказують на переважне знаходження комплексу в розчині у димерній формі (пік 516 відповідає двозарядній частинці  $[\text{Cu}_2(\text{L}-\text{H})_2]^{2+}$ , патер при-таманий димерним частинкам з двома атомами міді).

Згідно з результатами рентгеноструктурного аналізу  $[\text{Cu}_2(\text{L}-\text{H})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , кристали складаються з біядерних двозарядних комплексних катіонів, нітрат-аніонів та сольватних молекул води. Вибрані довжини зв'язків та величини валентних кутів представлено в табл. 1. Комплексний катіон є центро-симетричним димером, причому центр інверсії знаходиться на середині відрізка, що з'єднує два атоми міді (II). Відстань Cu(1) ... Cu(1) ( $-x, -y, -z + 1$ ) дорівнює  $0,3774(7)$  нм. Комплексний катіон містить два залишки одноразово депротонованих лігандів і два іони міді (II). Слід зазначити, що подібно до раніше повідомленої структури  $[\text{Cu}_2(\text{L}-\text{H})_2\text{C}_{12}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [6], O-координована оксимна група ліганду є цвітер-іоном ( $\text{C}=\text{N}^+=\text{O}^-$ ).

Центральні атоми знаходяться у сильно викривленому тетрагонально-біпірамідальному оточенні (координаційне число  $4 + 1 + 1$ ) донорних атомів азоту й кисню. Екваторіальна площина сформована трьома атомами азоту, два з яких належать піразольним кільцям

Таблиця 1. Вибрані довжини зв'язків (нм) та величини валентних кутів (град) для  $[\text{Cu}_2(\text{L}-\text{H})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Cu(1)	N(1)	0,1910(3)	N(1)	Cu(1)	O(2)	91,80(13)
Cu(1)	O(2)	0,1911(3)	N(1)	Cu(1)	N(2)	101,31(12)
Cu(1)	N(2)	0,1958(3)	O(2)	Cu(1)	N(2)	161,65(13)
Cu(1)	N(3)	0,1989(3)	N(1)	Cu(1)	N(3)	178,99(12)
Cu(1)	O(9)	0,2474(4)	O(2)	Cu(1)	N(3)	87,65(13)
Cu(1)	O(2)	0,2865(4)	N(2)	Cu(1)	N(3)	79,04(13)
Cu(1)	Cu(1)	0,37738(7)	N(1)	Cu(1)	Cu(1)	53,33(8)
O(1)	N(3)	0,1383(4)	O(2)	Cu(1)	Cu(1)	143,21(11)
O(2)	N(4)	0,1339(4)	N(2)	Cu(1)	Cu(1)	47,98(8)
N(1)	N(2)	0,1325(4)	N(3)	Cu(1)	Cu(1)	127,01(10)
N(1)	C(3)	0,1358(5)	N(4)	O(2)	Cu(1)	123,6(2)
N(2)	C(4)	0,1358(4)	N(2)	N(1)	Cu(1)	123,3(2)
N(3)	C(8)	0,1289(6)	C(3)	N(1)	Cu(1)	128,3(3)
N(4)	C(1)	0,1294(5)	N(1)	N(2)	Cu(1)	135,4(2)
C(1)	C(3)	0,1467(5)	C(4)	N(2)	Cu(1)	115,7(3)
C(1)	C(2)	0,1502(5)	C(8)	N(3)	Cu(1)	119,0(3)
C(3)	C(5)	0,1402(6)	O(1)	N(3)	Cu(1)	124,5(3)
C(4)	C(5)	0,1393(5)				
C(4)	C(8)	0,1469(5)				
C(5)	C(6)	0,1514(5)				
C(7)	C(8)	0,1495(6)				

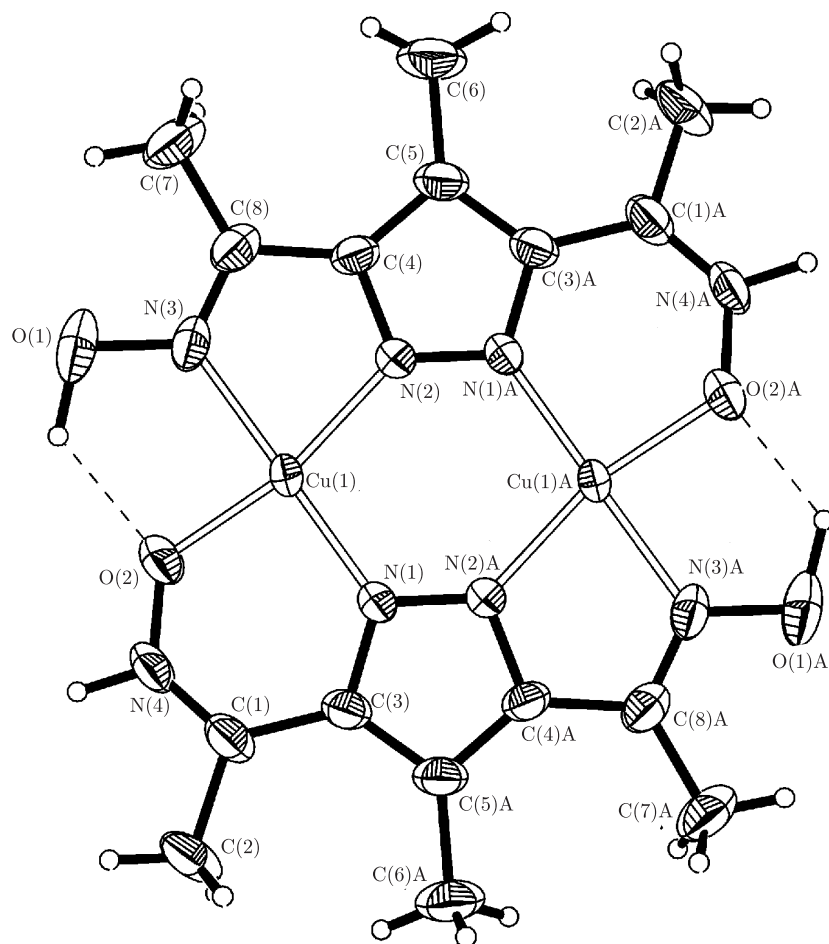


Рис. 1. Будова комплексного катіона  $[\text{Cu}_2(\mathbf{L}-\text{H})_2]^{2+}$  у сполуці  $[\text{Cu}_2(\mathbf{L}-\text{H})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

двох різних лігандів, а третій — О-протонованій оксимній групі першого ліганду ( $\text{Cu}-\text{N} = 0,1910(3)-0,1989(3)$  нм), та атома кисню N-протонованої оксимної групи другого ліганду ( $\text{Cu}-\text{O} = 0,1911(3)$  нм) (рис. 1). В аксіальній координації знаходяться атоми кисню нітратних груп ( $\text{Cu}-\text{O} = 0,2474(4)$  нм) та оксимної групи (O(2)) трансляційного  $(-x, y, -z + 3/2)$  комплексного катіона ( $\text{Cu}-\text{O} = 0,2865(4)$  нм) (рис. 2). Слід підкреслити, що аксіальні контакти  $\text{Cu}-\text{O}$  є значно довшими, ніж екваторіальні зв'язки, та істотно відрізняються між собою.

Ліганди розташовані у *транс*-положенні відносно один до одного. Вони є одноразово депротонованими, а саме іонізації зазнає N-H група піразольного кільця. Центральний атом утворює з лігандом 5- й 6-членні хелатні цикли. Іон міді утворює 5-членний хелатний цикл  $[\text{Cu}-\text{N}(2)-\text{C}(4)-\text{C}(8)-\text{N}(3)]$  з аніоном  $(\mathbf{L}-2\text{H})^-$ , коли координація здійснюється через атом азоту оксимної групи та 6-членний хелатний цикл  $[\text{Cu}-\text{N}(1)-\text{C}(3)-\text{C}(1)-\text{C}(4)-\text{O}(2)]$ , коли координованим атомом є атом кисню. 5-Членні цикли є майже плоскими (див. рис. 1), в той час як 6-членні виявляють конформацію конверту з виходом атома O(2) на  $0,0289(5)$  нм із площини, визначеної п'ятьма іншими атомами циклу. Таким чином, функції двох оксимних груп ліганду є різними. N-координація характерна для *d*-металів, у той час як O-координація, як правило, зустрічається у сполуках *p*-елементів. У даному випадку O-координація,

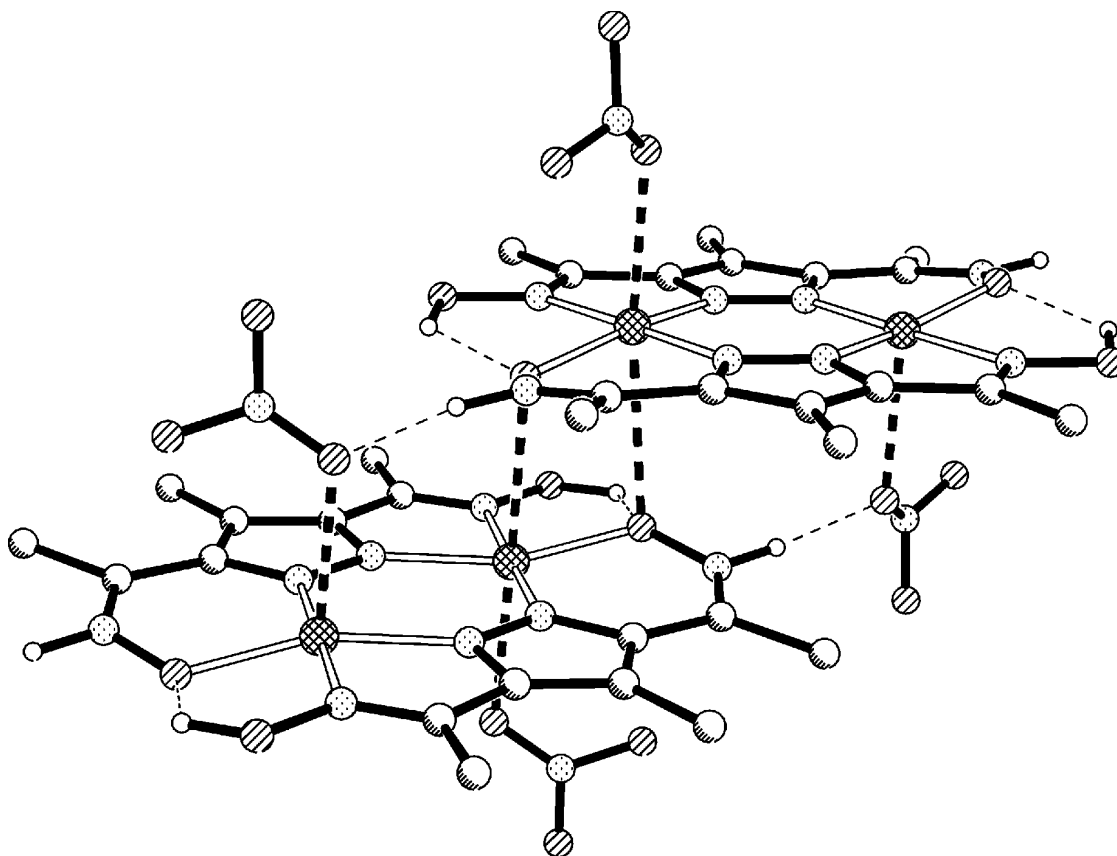


Рис. 2. Фрагмент кристалічної структури сполуки  $[\text{Cu}_2(\text{L-H})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , що демонструє аксіальну координацію іонів міді (II) та роль нітрат-аніонів у підтримці міжмолекулярних контактів

очевидно, є вимушеною і реалізується через стеричні перешкоди, що виникають при хелатоутворенні. Співіснування трьох конденсованих 5-членних циклів (двох хелатних і одного піразольного), ймовірно, призвело б до помітної конформаційної напруженості.

За рахунок біс(бідентатної) координації ліганду у комплексі утворюється 6-членний біметалний цикл за участю двох атомів міді (II) та чотирьох імідазольних атомів азоту. Плоска структура комплексу стабілізована внутрішньоконкомплексними водневими зв'язками між оксимними атомами кисню двох лігандів ( $\text{O}(1)\text{--H}(10)\text{--O}(2) = 1,12(6)\text{--}2,820(5)$ ), завдяки чому утворюються два 5-членні псевдохелатні цикли (див. рис. 1). Таким чином, можна вважати, що комплекс складається з дев'яти конденсованих циклів: трьох 6-членних, чотирьох 5-членних і двох псевдохелатних. Слід зазначити, що атоми міді (II) майже не виходять із середньоквадратичної площини комплексу.

У кристалічній упаковці плоскі комплексні катіони за рахунок аксіальних контактів  $\text{Cu}\text{--O}(2)(-x, y, -z + 3/2) = 0,2865(4)$  нм та місткової функції нітрат-аніонів (які одночасно координують іони міді і утворюють водневі зв'язки з N-протонованою оксимною групою) поєднуються у сходоподібні колонки, що розташовані паралельно осі  $z$  кристала (див. рис. 2). Подальше поєднання колонок у кристалічну структуру здійснюється за рахунок міжмолекулярних водневих зв'язків.

Вимірювання магнітної сприйнятливості полікристалічного зразка біядерного комплексу  $[\text{Cu}_2(\text{L-H})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  у температурному інтервалі 1,7–300 К при двох значеннях

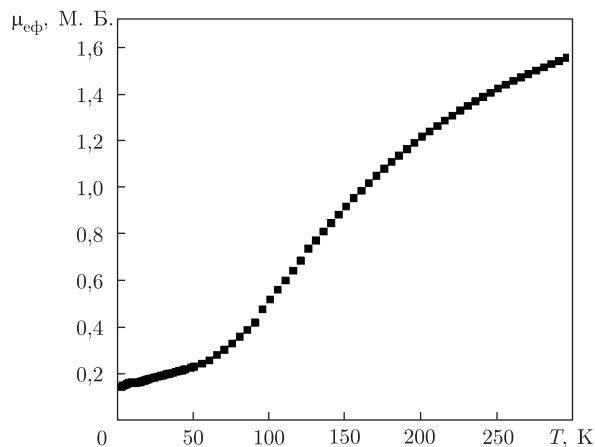


Рис. 3. Температурна залежність ефективного магнітного моменту (на атом міді) для комплексу  $[\text{Cu}_2(\mathbf{L}-\text{H})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

напруженості поля (0,2 і 0,5 Тл) виявило наявність сильної антиферомагнітної взаємодії (рис. 3). При кімнатній температурі значення ефективного магнітного моменту на один атом міді (II) дорівнює 1,551 М. Б., що трохи нижче чисто спінового значення. При зниженні температури магнітний момент стрімко зменшується і при 2 К становить лише 0,3 М. Б. Невеличке збільшення магнітної сприйнятливості при дуже низьких температурах ( $< 6$  К) у дослідженій сполуці може обумовлюватися присутністю мономерних домішок або наявністю слабкої міжмолекулярної феромагнітної взаємодії, опосередкованої довгими аксіальними контактами  $\text{Cu}-\text{O}$ . Знайдені величини магнітних моментів та характер температурної залежності магнітної сприйнятливості (відсутність максимуму та досягнення повного спарювання спінів при відносно високих температурах) є характерними для систем, в яких різниця енергій синглет-триплетного станів  $2J$  перевищує  $-519,96 \text{ cm}^{-1}$ . Подібна криомагнетохімічна поведінка є характерною для біядерних комплексів, в яких надобмін між іонами міді (II) опосередковується через подвійні піразолатні містки (див. рис. 1) [7].

Кріомагнетохімічну поведінку біядерного комплексу  $[\text{Cu}_2(\mathbf{L}-\text{H})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  було проінтерпретовано з використанням модифікованого рівняння Бліні-Бауерса, що базується на ізотропному спіновому Гамільтоніані  $H = -2J \cdot S_1 \cdot S_2$  для двох парамагнітних центрів з  $S_1 = S_2 = 1/2$ , яке передбачає присутність невеликої кількості мономерних домішок, що підпорядковуються закону Кюрі і мають однаковий з біядерними частинками g-фактор [8]:

$$\chi_M = (2N\beta^2 g^2 / kT) [3 + \exp(-2J/kT)]^{-1} (1 - \rho) + \rho(2N\beta^2 g^2 S(S+1)) / 3kT + 2N_\alpha,$$

де  $\chi_M$  — молярна сприйнятливість;  $g$  — середній g-фактор для димерних та мономерних частинок відповідно;  $\rho$  — молярна фракція мономерних парамагнітних домішок, присутніх у зразку;  $N_\alpha$  — температурно-незалежний парамагнетизм іонів міді (II);  $N$ ,  $\beta$ ,  $k$  і  $T$  мають своє звичайне значення. Розрахунок проводили методом найменших квадратів, мінімізуючи фактор розходження:

$$R = \frac{\sum_i ((\chi_{\text{експ}})_i - (\chi_{\text{розрах}})_i)^2}{\sum_i (\chi_{\text{експ}})_i^2}.$$

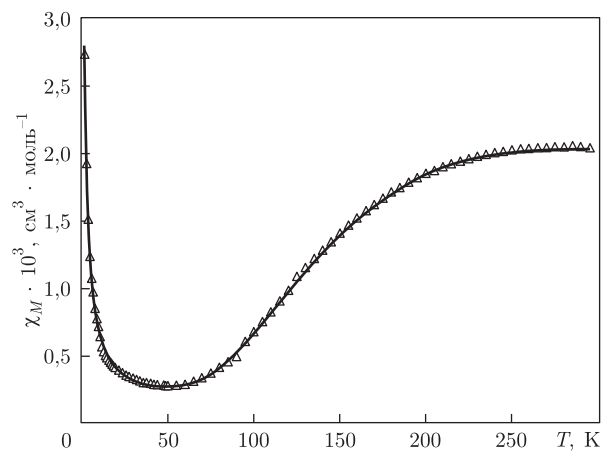


Рис. 4. Графіки залежності  $\chi_M$  від температури для комплексу  $[\text{Cu}_2(\text{L-H})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  для експериментальних та розрахованих даних при 5000 Гс. ( $\Delta$  — експериментальні точки; розраховані величини представлені суцільною лінією.)

У результаті апроксимації було отримано такі параметри:  $J = -259,98 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 2,456(11)$ ,  $\rho = 0,0811(5)$  та  $R = 0,00018$  (рис. 4). Дещо підвищене значення  $g$ -фактора для іонів міді (II) можна пояснити невеликою похибкою, яка може бути зумовлена наявністю ефектів молекулярного поля, а також слабких обмінних взаємодій уздовж подовжених аксіальних контактів  $\text{Cu-O}$ , що не бралось до уваги при проведенні розрахунку.

Розраховані обмінні параметри  $2J$  свідчать про реалізацію дуже ефективного надобміну між іонами міді (II), опосередкованого подвійними піразолатними містками. Вони близькі до раніше повідомлених для біядерних комплексів міді (II) з піразолатними містками [6].

1. Meyer F., Demeshko S., Leibel G. et al. Structures and magnetic properties of tetranuclear nickel(II) complexes with unusual  $\mu_3$ -1,1,3 azido bridges // Chem. Eur. J. – 2005. – No 11. – P. 1518–1526.
2. Ackermann J., Meyer F., Pritzko H. Unusual Oligonuclear Copper(II) Complexes based on a Bis(tridentate) Compartmental Pyrazolate Ligand // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2004. – No 630. – P. 2627–2631.
3. Roeder J., Meyer F., Kaifer E. Pyrazolate-Based Dinucleating Ligands in  $\text{L}_2\text{M}_2$  Scaffolds: Effects of Bulky Substituents and Coligands on Structures and  $\text{M} \cdots \text{H-C}$  Interactions // Eur. J. Chem. – 2004. – **37**. – P. 1646–1660.
4. Konrad M., Meyer F., Jacobi A. et al. Coordination and Conversion of Urea at Dinuclear  $\mu$ -Aceto Nickel(II) Complexes with Symmetric and Asymmetric Cores // Inorg. Chem. – 1999. – No 38. – P. 4559–4566.
5. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – Москва: Мир, 1991. – 345 с.
6. Mernari B., Abraham F., Lagrenee M. et al. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of a dinuclear copper(II) complex with 1,1'-(4-methylpyrazole-3,5-diyl)diacetaldehyde dioxime. Evidence for both classical and zwitterion structures // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1993. – **27**. – P. 1707–1711.
7. Krämer R., Fritsky I. O., Pritzko H. et al. Control of Molecular Topology by Stereochemical Preferences of Metal Ions: Double Helical versus Side-by-side Structures in Tetranuclear Copper(II) and Nickel(II) Complexes // Ibid. – 2002. – No 7. – P. 1307–1314.
8. Matthews C., Avery K., Xu Z. et al. Tetranuclear Copper(II) and Nickel(II) Cluster Complexes Derived by Self-Assembly from a Series of Tetradentate Diazine Ligands: Structural and Magnetic Studies // Inorg. Chem. – 1999. – No 38. – P. 5266–5276.