

УДК 541.49

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА
НОВОГО ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА Pd(II)—Cu(II)
С 1-АМИНОЭТИЛИДЕН-1,1-ДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ****А.Н. Козачкова¹, Н.В. Царик¹, А.В. Дудко¹, В.И. Пехньо¹, В.М. Новоторцев²,
И.Л. Ерёменко², В.В. Минин², Н.Н. Ефимов², Е.А. Уголкова²**¹Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

E-mail: complex@ionc.kiev.ua

Статья поступила 15 марта 2012 г.

Синтезирован гетерометаллический комплекс Pd(II)—Cu(II) с 1-аминоэтилиден-1,1-дифосфоновой кислотой (C₄H₂₂CuN₂O₁₆P₄Pd)_n (**I**). Получены монокристаллы соединения **I**, методом рентгеноструктурного анализа определена его кристаллическая структура. Кристаллы орторомбические, пространственная группа *Pbcn*, $a = 18,366(3)$, $b = 9,7661(17)$, $c = 20,198(4)$ Å, $V = 3622,8(11)$ Å³, $Z = 8$, $d_{\text{выч}} = 2,376$ г/см³. Соединение кристаллизуется в виде координационного полимера, квадратное окружение Pd(II) сформировано атомами азота аминогрупп и атомами кислорода фосфоновых групп, в то время как у двух неэквивалентных атомов меди октаэдрическое окружение образовано атомами кислорода фосфоновых групп и молекул воды. Кристаллическая структура соединения **I** характеризуется образованием разветвленной сети водородных связей. На основании анализа температурной зависимости магнитной восприимчивости установлено, что для гетерометаллического комплекса Pd(II)—Cu(II) с АЭДФ доминирующими являются антиферромагнитные взаимодействия между парамагнитными центрами.

Ключевые слова: гетерометаллический комплекс Pd(II) и Cu(II), аминодифосфонат, рентгеноструктурный анализ, магнитные свойства.

В настоящее время одним из интенсивно развивающихся направлений координационной химии является химия гетерометаллических соединений. Исследование таких комплексов и установление связи между их строением и физико-химическими характеристиками открывает пути для получения новых соединений с магнитными, каталитическими и биологическими свойствами [1—3].

Для синтеза полиядерных соединений используют разнообразные полидентатные лиганды, выполняющие роль "мостиков" между двумя ионами металлов. К лигандам такого типа относятся аминодифосфоновые кислоты, объединяющие в своем составе две фосфоновые группы и аминогруппу, что обуславливает их сильные комплексообразующие свойства. Комплексы аминодифосфоновых кислот с ионами металлов представляют интерес и как биологически активные вещества, которые находят все большее применение в медицине, в частности, при лечении заболеваний костной ткани [4].

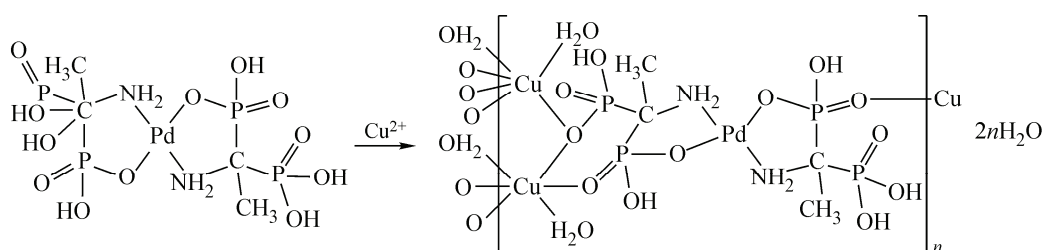
Одним из представителей этого класса соединений является 1-аминоэтилиден-1,1-дифосфоновая кислота (АЭДФ). Ранее при исследовании взаимодействия Pd(II) с АЭДФ синтезирован бислигандный комплекс состава (H₃O)⁺[Pd(C₂H₇NO₆P₂)(C₂H₈NO₆P₂)]⁻ · 3H₂O (**II**), структура

которого определена по дифракционным рентгеновским данным [5]. Наличие в комплексе II вакантных донорных центров координированных молекул лигандов обуславливает возможность синтеза гетерометаллических комплексов. Цель данной работы — синтез, определение методом РСА структуры, исследование магнитных свойств гетерометаллического комплекса Pd(II) и Cu(II) с АЭДФ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали PdCl₂ фирмы Merck (Pd — 59 %), AgNO₃ квалификации ЧДА, перекристаллизованный CuSO₄·5H₂O квалификации ХЧ. Синтез АЭДФ и комплекса II осуществляли по описанным ранее методикам [5, 6]. Полученные соединения идентифицировали по данным элементного анализа.

Синтез гетерометаллического комплекса. К 8 мл раствора, содержащего 0,140 г (0,24 ммоль) комплекса II, добавляли 0,060 г (0,24 ммоль) CuSO₄·5H₂O:



После растворения сульфата меди(II) раствор приобрел интенсивную желто-зеленую окраску, через сутки выделился мелкокристаллический осадок желто-зеленого цвета. Осадок отфильтровывали, промывали водой, этиловым спиртом, диэтиловым эфиром и сушили до постоянной массы при 60 °С. Выход ~92 %.

Данные элементного анализа синтезированного соединения свидетельствовали об образовании гетероядерного комплекса с мольным соотношением Pd(II):Cu(II):АЭДФ = 1:1:2 (найденно, %: Cu 9,97, Pd 16,30, P 19,20, C 7,53, N 4,27, H 3,72, рассчитано для C₄H₂₂N₂O₁₆P₄PdCu, %: Cu 9,81, Pd 16,42, P 19,12, C 7,41, N 4,32, H 3,40).

Монокристаллы комплекса для рентгеноструктурного анализа получены путем медленной кристаллизации вещества из маточного раствора при комнатной температуре в эксикаторе над прокаленным CaCl₂. Для исследования был отобран кристалл с размерами 0,25×0,12×0,05 мм.

Методика исследований. Рентгеноструктурный эксперимент проведен в токе азота при температуре –173 °С на дифрактометре Bruker Smart Apex II (MoK_α-излучение, графитовый монохроматор). Поглощение рассчитано полуэмпирически с использованием интенсивностей эквивалентных рефлексов по программе SADABS [7]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ [8]. Атомы водорода в молекуле при атомах углерода и азота посажены в геометрически идеализированных позициях и уточнены в приближении жесткого тела с параметрами C—H 0,98 Å для CH₃ [$U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1,5U_{\text{эkv}}(\text{C})$] и N—H 0,98 Å для NH₂ [$U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{эkv}}(\text{N})$], положения атомов Н при атомах кислорода определены из разностных синтезов электронной плотности с фиксированными тепловыми параметрами O—H [$U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1,5U_{\text{эkv}}(\text{O})$]. Кристаллографические данные и детали дифракционного эксперимента приведены в табл. 1, избранные длины связей и величины валентных углов — в табл. 2. Структура соединения депонирована в Кембриджском банке структурных данных (№ 834113) и может быть получена по адресу <http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/csd/request/>.

Спектр ЭПР поликристаллического образца регистрировали на радиоспектрометре X-диапазона E-680X ELEXSYS фирмы BRUKER при T = 293 К.

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные, характеристики дифракционного эксперимента и параметры уточнения структуры I

Параметр	Значение
Эмпирическая формула	$(C_4H_{22}CuN_2O_{16}P_4Pd)_n$
Формульный вес	648,06
Температура образца, К	173
Излучение, длина волны, Å	0,71073
Пространственная группа	<i>Pbcn</i>
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	18,366(3), 9,7661(17), 20,198(4)
<i>V</i> , Å ³ , <i>Z</i>	3622,8(11), 8
<i>d</i> _{выч.} , г/см ³	2,376
μ , мм ⁻¹	2,605
<i>F</i> (000)	2584
Размеры кристалла, мм	0,25×0,12×0,05
Область сбора данных по θ , град.	2,02 до 26,34
Интервалы индексов отражений	$-22 \leq h \leq 22$, $-8 \leq k \leq 12$, $-25 \leq l \leq 20$
Измерено отражений	15860
Независимых отражений	3646 [<i>R</i> (int) = 0,1136]
Степень полноты сбора данных, %	99,0
Метод уточнения	МНК по <i>F</i> ²
<i>S</i>	1,091
<i>R</i> -факторы для $I > 2\sigma(I)$	<i>R</i> 1 = 0,0631, <i>wR</i> 2 = 0,1179
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> 1 = 0,1162, <i>wR</i> 2 = 0,1350
Коэффициент экстинкции	0,0061(17)
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ⁻³	1,812 / -1,392

Т а б л и ц а 2

Некоторые длины связей *d*, Å и валентные углы ω , град. в структуре I

Связь	<i>d</i>	Угол	ω	Угол	ω
Cu(1)—O(2) ^{#1}	1,922(7)	O(2) ^{#1} —Cu(1)—O(14)	87,7(3)	O(8) ^{#3} —Cu(2)—O(8)	94,1(4)
Cu(1)—O(14)	2,164(9)	O(2) ^{#2} —Cu(1)—O(14)	89,1(3)	O(10)—Cu(2)—O(13)	89,4(3)
Cu(1)—O(10)	2,199(6)	O(14) ^{#3} —Cu(1)—O(14)	96,2(4)	O(8)—Cu(2)—O(13)	91,1(3)
Cu(2)—O(10)	2,033(6)	O(14) ^{#3} —Cu(1)—O(10) ^{#3}	95,0(3)	O(10)—Cu(2)—O(13) ^{#3}	89,6(3)
Cu(2)—O(8)	2,048(8)	O(2) ^{#1} —Cu(1)—O(10)	99,9(3)	O(8)—Cu(2)—O(13) ^{#3}	89,8(3)
Cu(2)—O(13)	2,271(9)	O(2) ^{#2} —Cu(1)—O(10)	83,9(3)	N(2)—Pd(1)—N(1)	91,9(3)
Pd(1)—N(2)	1,995(7)	O(14)—Cu(1)—O(10)	95,0(3)	N(1)—Pd(1)—O(1)	87,4(3)
Pd(1)—N(1)	2,004(7)	O(10) ^{#3} —Cu(1)—O(10)	75,4(3)	N(2)—Pd(1)—O(7)	87,1(3)
Pd(1)—O(1)	2,025(6)	O(10)—Cu(2)—O(10) ^{#3}	82,9(4)		
Pd(1)—O(7)	2,040(6)	O(10)—Cu(2)—O(8)	91,5(3)		

Коды операций симметрии: ^{#1} $-x+1/2, y-1/2, z$; ^{#2} $x-1/2, y-1/2, -z+1/2$; ^{#3} $-x, y, -z+1/2$.

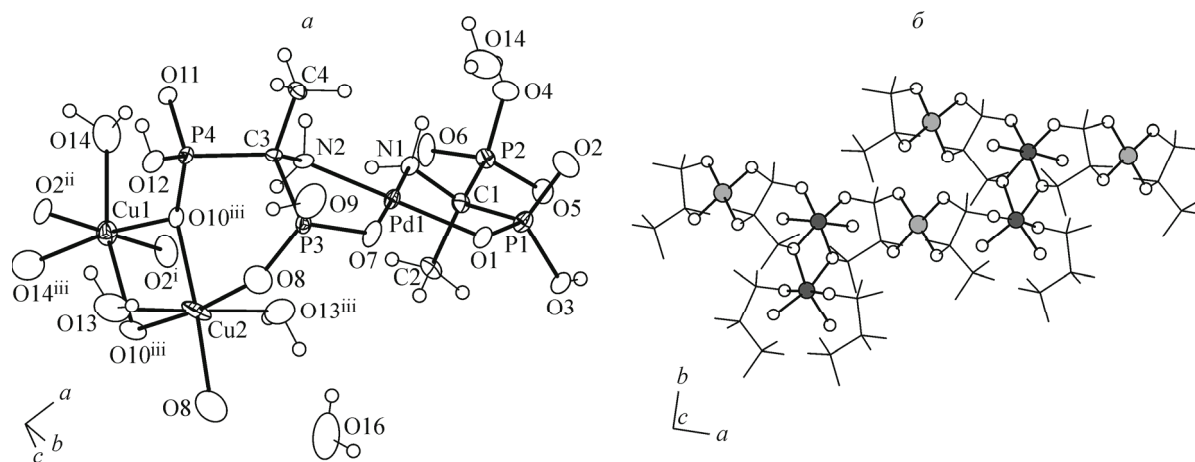


Рис. 1. Строение кристаллографически независимой части соединения **I** с нумерацией неводородных атомов: эллипсоиды анизотропных смещений неводородных атомов показаны с 50%-й долей вероятности (а), способ образования полимерной цепи **I** (б)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

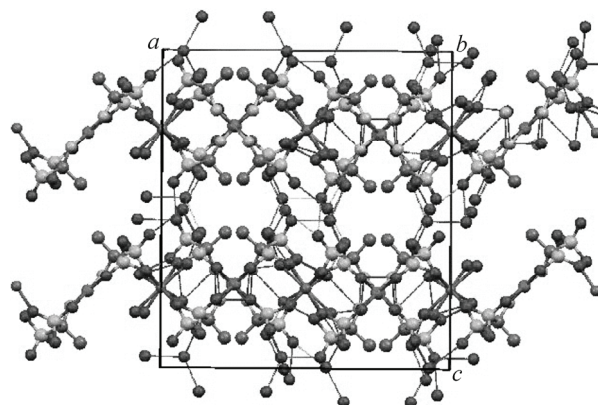
По результатам РСА кристаллическая структура исследуемого соединения — координационный полимер, образованный из слоев молекул гетерометаллического комплекса и кристаллизационной воды. Молекулярное строение гетерометаллического комплекса приведено на рис. 1.

Связи N—C, C—P и P—O координированных молекул АЭДФ в гетерометаллическом комплексе и в структуре исходного комплексона практически идентичны по длине [6, 9]. Координационное окружение Pd(II) в гетерометаллическом комплексе при бидентатной координации двух молекул АЭДФ атомами азота аминогрупп и кислорода фосфоновых групп имеет плоскоквадратное строение с незначительным тетраэдрическим искажением. Пятичленные хелатные циклы (Pd(1)—N(1)—C(1)—P(1)—O(1) и Pd(1)—N(2)—C(3)—P(3)—O(7)) имеют конформацию искаженного *полукресла*. Длины координационных связей АЭДФ с Pd(II) в гетерометаллическом комплексе соответствуют аналогичным связям в моноядерном бислигандном комплексе **II** [5]. Величины валентных углов O(1)—Pd(1)—N(1) и O(7)—Pd(1)—N(2) немного меньше по сравнению с идеальным углом 90°, что можно объяснить особенностью пространственного искажения при реализации пятичленного цикла, что, в свою очередь, приводит к увеличению значения экзоциклического угла O(1)—Pd(1)—O(7) до 93,7(2)° (см. табл. 2).

В структуре гетерометаллического комплекса два неэквивалентных иона меди (Cu(1) и Cu(2)), находящиеся в частных позициях с заселенностью 0,5, имеют искаженное октаэдрическое координационное окружение с отличающимся расположением координированных атомов кислорода фосфоновых групп лиганда и молекул воды. Полиэдр Cu(1) состоит из четырех атомов кислорода фосфоновых групп лиганда и двух атомов кислорода молекул воды. Две экваториальные и две аксиальные позиции занимают атомы кислорода координированных фосфоновых групп четырех молекул лиганда. Две другие экваториальные позиции в координационном окружении Cu(1) занимают атомы кислорода молекул воды. Два координированных в экваториальных позициях атома кислорода фосфоновых групп двух молекул лиганда (O(10)) дополнительно образуют мостиковые связи с Cu(2). Кроме двух указанных мостиковых атомов кислорода в экваториальных позициях Cu(2) координированы два атома кислорода фосфоновых групп этих же молекул лиганда с замыканием двух шестичленных [O, O] циклов (см. рис. 1). При этом две аксиальные позиции в окружении Cu(2) занимают атомы кислорода молекул воды.

Мостиковый атом кислорода, объединяющий два атома меди, образует неравноценные по длине связи: O(10)—Cu(1) на 0,166 Å длиннее O(10)—Cu(2). В октаэдрическом окружении Cu(2) экваториальные связи Cu(2)—O(10) и Cu(2)—O(8) сопоставимы по длине, тогда как аксиальная связь Cu(2)—O(13) на 0,238 и 0,223 Å длиннее соответствующих экваториальных связей,

Рис. 2. Проекция кристаллической структуры соединения I на плоскость 010



что является типичным для октаэдрических комплексов меди с дифосфоновыми кислотами и молекулами воды [10, 11]. В октаэдрическом окружении Cu(1) координированные в аксиальных позициях атомы кислорода фосфоновых групп АЭДФ приближены к атому меди: связь Cu(1)—O(2) на 0,277 и 0,242 Å короче экваториальных связей Cu(1)—O(10) и Cu(1)—O(14) соответственно.

Образование мостиковых связей обуславливает усиление сил отталкивания между атомами кислорода в координационном окружении атомов меди, что приводит к их расположению вдоль направления Cu(1)—Cu(2) в частично заторможенной конфигурации и к значительному искажению октаэдрического окружения обоих атомов меди, в особенности Cu(1). Отклонение координированных к атому Cu(1) атомов O(14) от плоскости, проходящей через атомы [Cu(1), O(10), O(10)^{#3}], составляет 0,3930(10) Å.

Анализ кристаллической структуры I показал, что комплекс образует двумерные полимерные слои вдоль 001. Общий вид кристаллической упаковки приведен на рис. 2.

Супрамолекулярное строение гетерометаллического комплекса характеризуется разветвленной системой водородных связей типа N—H...O и O—H...O между атомами лиганда и координированных и изолированных молекул воды, что дополнительно стабилизирует упаковку (табл. 3).

Полученный спектр ЭПР поликристаллического образца (рис. 3) характерен для обменно-связанных биядерных комплексов меди с тонкой структурой, имеющих суммарный спин $S = 1$. В "половинном" поле наблюдается "запрещенный" переход $\Delta m_S = \pm 2$ [12].

Экспериментальный спектр описывается ромбически-искаженным спиновым гамильтонианом с тонкой структурой вида:

$$\hat{H} = g_x \beta S_x H_x + g_y \beta S_y H_y + g_z \beta S_z H_z + D \cdot (S_z^2 - \frac{1}{3}(S+1) \cdot S) + E(S_x^2 - S_y^2), \quad (1)$$

где \hat{S} — оператор полного спина, $S = 1$; S_x, S_y, S_z — проекции оператора полного спина на оси x, y, z соответственно; D, E — компоненты тензора тонкой структуры; g_z, g_x, g_y — компоненты g -тензора. Спиновый гамильтониан (1) диагонализировали численно. Расчеты резонансных полей спинового гамильтониана (1) для построения теоретического спектра проводили методом Белфорда [13]. Метод Белфорда заключается в нахождении такого значения магнитного поля H , при котором два собственных значения матрицы гамильтониана (1), соответствующие двум различным собственным векторам, различались бы на квант СВЧ $h\nu$. Рассчитанные параметры: $g_z = 2,39, g_x = 2,085, g_y = 2,088, D = 3,459 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}, E = 6,08 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$.

Полученные параметры спинового гамильтониана свидетельствуют о незначительном спин-спиновом взаимодействии между двумя ионами Cu(II) по диполь-дипольному механизму.

Данные ЭПР спектроскопии подтверждаются результатами магнитных измерений, которые проведены в магнитном поле напряженностью $H = 5000 \text{ Э}$ (рис. 4). Значение χT при комнатной температуре соответствует $0,9767 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$, что близко к расчетному для двух ионов Cu(II) со слабым антиферромагнитным взаимодействием. При понижении температуры (в области

Т а б л и ц а 3

Геометрические параметры водородных связей

D—H...A	D—H, Å	H...A, Å	D...A, Å	D—H...A, град.
O14—H141...O11	0.89(7)	1.92(7)	2.773(11)	162(12)
O15—H152...O5	0.84(1)	1.86(4)	2.663(9)	159(10)
N1—H1A...O1	0.92	2.19	3.073(9)	160
N2—H2D...O7 ⁱ	0.92	2.02	2.886(9)	156
N2—H2E...O1 ⁱ	0.92	2.30	2.936(9)	126
O13—H131...O3 ⁱ	0.85(7)	2.55(8)	3.317(11)	151(11)
N1—H1B...O14 ^v	0.92	2.35	3.060(11)	133
O16—H162...O6 ^v	0.84(1)	2.05(11)	2.606(11)	123(11)
O13—H132...O6 ^v	0.90(5)	2.06(5)	2.840(11)	145(7)
O3—H3O...O15 ^{vi}	0.81(1)	1.69(6)	2.402(9)	145(9)
O4—H4O...O8 ^{vii}	0.76(5)	2.02(7)	2.722(10)	154(12)
O9—H9O...O16 ^{viii}	0.88(5)	1.86(8)	2.503(13)	128(9)
O12—H12O...O5 ^{ix}	0.81(7)	1.76(8)	2.548(9)	163(11)
O14—H142...O4 ⁱⁱ	0.89(7)	1.99(9)	2.752(11)	143(11)
O15—H151...O11 ^{iv}	0.84(1)	1.83(3)	2.645(9)	164(11)

Операции симметрии для генерации эквивалентных атомов: (i) $-x+1/2, y-1/2, z$; (ii) $x-1/2, y-1/2, -z+1/2$; (iv) $x+1/2, y+1/2, -z+1/2$; (v) $-x+1/2, y+1/2, z$; (vi) $-x+1, -y+2, -z+1$; (vii) $x+1/2, y-1/2, -z+1/2$; (viii) $x, -y+2, z-1/2$; (ix) $-x+1/2, -y+3/2, z-1/2$.

300—50 К) наблюдается монотонное падение значения χT ($0,8964 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 50 К). Ниже 50 К кривая резко понижается до значения $0,76058 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ (2 К). Выполнена симуляция кривой $\chi T(T)$ в рамках димерной модели $\{\text{Cu—Cu}\}$, которая соответствует наличию слабых спин-спиновых обменных взаимодействий антиферромагнитного типа в изучаемом соединении: $J_{\text{Cu—Cu}} = -0,21 \text{ см}^{-1}$, $g_{\text{Cu}} = 2,17$, $zJ = -0,11 \text{ см}^{-1}$, $\text{tir} = 3,2 \cdot 10^{-4}$, $R^2 = 2,2 \cdot 10^{-5}$ (см. рис. 4).

Таким образом, для данного комплекса установлено наличие слабого антиферромагнитного обмена между парамагнитными центрами.

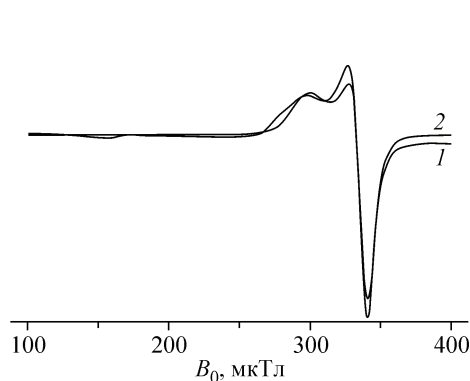


Рис. 3. Экспериментальный (1) и теоретический (2) спектры ЭПР гетерометаллического комплекса Pd(II)—Cu(II) с АЭДФ ($T = 297 \text{ К}$, твердое вещество)

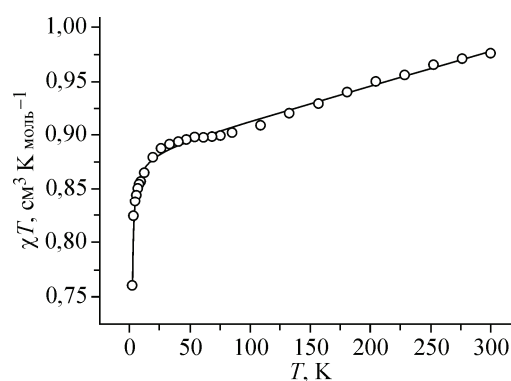


Рис. 4. Зависимость χT от T для гетерометаллического комплекса Pd(II)—Cu(II) с АЭДФ: \circ — экспериментальные данные, линия — теоретический расчет

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Thomas J.M., Johnson B.F.G., Raja R. et al.* // *Acc. Chem. Res.* – 2003. – **36**. – P. 20.
2. *Козицын Н.Ю., Нефедов С.Е., Доброхотова Ж.В. и др.* // *Рос. Нанотехнологии.* – 2008. – **3**, № 3-4. – С. 100.
3. *Tkachenko O.P., Stakgeev A.Yu., Kustov L.M. et al.* // *Catal. Lett.* – 2006. – **112**. – P. 155.
4. *Матковская Т.А., Попов К.И., Юрьева Э.А.* Бифосфонаты. Свойства, строение и применение в медицине. – М.: Химия, 2001.
5. *Dudko A.V., Von V.V., Kozachkova A.N. et al.* // *Acta Crystallogr.* – 2010. – **E66**. – P. m170.
6. *Дудко А.В., Бонь В.В., Козачкова А.Н. и др.* // *Укр. хим. журн.* – 2008. – **74**, № 10. – С. 104.
7. *Bruker.* APEX2, SAINT and SADABS. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2007.
8. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr.* – 2008. – **A64**. – P. 112.
9. *Tsaryk N.V., Dudko A.V., Kozachkova A.N. et al.* // *Acta Crystallogr.* – 2011. – **E67**. – P. o1651.
10. *Александров Г.Г., Сергиенко В.С., Афонин Е.Г.* // *Координац. химия.* – 1999. – **25**, № 2. – С. 133.
11. *Александров Г.Г., Сергиенко В.С., Афонин Е.Г.* // *Журн. неорган. химии.* – 1997. – **42**, № 8. – С. 1291.
12. *Ракитин Ю.В., Ларин Г.М., Минин В.В.* Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений. – М.: Наука, 1993.
13. *Belford G.G., Belford R.L., Burkhaven J.F.* // *J. Magn. Res.* – 1973. – **11**. – P. 251.