

УДК 541.49+538.214+547.442+547.772

**СИНТЕЗ И СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА БРОМИДА МЕДИ(II)
С БИС(БЕНЗОТРИАЗОЛ-1-ИЛ)МЕТАНОМ**© 2007 **Е.В. Лидер^{1*}, А.С. Потапов², Е.В. Пересыпкина¹, А.И. Смоленцев¹,
В.Н. Икорский³, А.И. Хлебников², Л.Г. Лавренова¹**¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск²Алтайский государственный технический университет им. И.Н. Ползунова, Барнаул³Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 6 июня 2006 г.

Разработана методика синтеза комплекса бромида меди(II) с бис(бензотриазол-1-ил)метаном (L) состава $(Cu_2L_2Br_4)_n$. Соединение исследовано методами рентгеноструктурного и рентгенофазового анализов, статической магнитной восприимчивости. По данным РСА комплекс имеет слоистое строение, обусловленное координацией L к меди(II) по бидентатно-мостиковому типу атомами N(3) и N(3'). Звено полимера $\{Cu_2(\mu-Br)_2Br_2\}$ имеет биядерное строение. Координационный полиэдр — тригональная бипирамида, узел CuN_2Br_3 . Зависимость эффективного магнитного момента от температуры изучена в диапазоне 2—300 К. Характер зависимости $\mu_{эф}(T)$ указывает на преимущество антиферромагнитных обменных взаимодействий в обменных кластерах комплекса с четным числом парамагнитных центров.

Ключевые слова: медь, бис(бензотриазол-1-ил)метан, комплекс, синтез, кристаллическая и молекулярная структура, магнитные свойства.

ВВЕДЕНИЕ

Бис(бензотриазол-1-ил)алканы могут выступать в роли лигандов с широкими координационными возможностями. Имея в своем составе шесть атомов азота, они потенциально могут координироваться к металлу по бидентатно-циклическому типу атомами азота обоих триазольных циклов N(2) и N(2'). Кроме того, благодаря наличию в их составе еще двух донорных атомов азота N(3) и N(3') они могут координироваться по бидентатно-мостиковому типу с образованием координационных полимеров, имеющих цепочечное [1, 2] или слоистое строение. При этом примеры комплексов металлов с бис(бензотриазол-1-ил)алканами, имеющими слоистое строение, в литературе отсутствуют.

Интерес к данным лигандам вызван еще и тем, что различные производные бензотриазола и их комплексы с металлами находят практическое применение в качестве биологически активных реагентов [3], ингибиторов коррозии [4], УФ-фотостабилизаторов [5].

В литературе имеется всего две работы по синтезу комплексов переходных металлов с бис(бензотриазол-1-ил)алканами [1, 2]. Так, в работе [1] получены и исследованы методом РСА соединения хлорида меди(II) и нитрата серебра(I) с бис(бензотриазол-1-ил)метаном. Комплекс хлорида меди(II) с данным лигандом состава $CuLCl_2$, выделенный из метанола, имеет полядерное цепочечное строение за счет мостиковой функции L. Лиганд координируется к соседним ионам меди(II) атомами N(3) и N(3'). Координационный полиэдр — искаженный тетраэдр — дополняется атомами хлора, которые являются концевыми, с образованием узла CuN_2Cl_2 . Комплекс нитрата серебра(I) также получен из метанола. При перекристаллизации

* E-mail: lisalider@ngs.ru

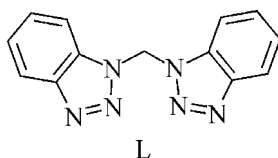
выделенной фазы из ацетонитрила получены пригодные для РСА кристаллы соединения $\text{AgLNO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$. Как и в комплексе хлорида меди(II), L координируется к металлу по бидентатно-мостиковому типу с образованием бесконечной линейной цепочки. Нитрато-группа присоединяется к Ag(I) бидентатно-циклическим способом двумя атомами кислорода. Координационный полиэдр дополняется до тригональной бипирамиды атомом азота молекулы ацетонитрила, узел AgN_3O_2 .

В работе [2] сообщается о синтезе координационного полимера кадмия(II) с близким к L по составу бис(бензотриазол-1-ил)этаном (L^1) общего состава $[\text{Cd}_{1,5}(\text{L}^1)_{1,5}(\text{NCS})_3]_n$, который, так же как комплексы Cu(II) и Ag(I) с L, имеет цепочечное строение. Показано, что данное соединение обладает люминесцентными свойствами.

Настоящая работа посвящена синтезу соединения бромида меди(II) с бис(бензотриазол-1-ил)метаном, исследованию его структуры и магнитных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза комплекса использовали CuBr_2 квалификации "ч". Бис(бензотриазол-1-ил)метан был синтезирован по методике [6].



Синтез $(\text{Cu}_2\text{L}_2\text{Br}_4)_n$. К 6 мл этанольного раствора, содержащего 0,5 ммоль (0,11 г) CuBr_2 , прибавили горячий раствор L (0,5 ммоль, 0,13 г) в 7 мл этанола при перемешивании на магнитной мешалке. Раствор с выпавшим осадком комплекса продолжали перемешивать в течение 30 мин при постепенном охлаждении раствора до комнатной температуры. Осадок отфильтровывали, промывали этанолом и высушивали на воздухе. Выход комплекса — 0,17 г (70 %).

Монокристаллы $(\text{Cu}_2\text{L}_2\text{Br}_4)_n$ получали путем медленной кристаллизации из маточного раствора после отфильтровывания основной фазы.

Содержание меди в полученном соединении определяли комплексонометрически после разложения проб в смеси концентрированных H_2SO_4 и HClO_4 . Содержание C, H, N определяли в лаборатории микроанализа НИОХ СО РАН на анализаторе Carlo Erba по стандартной методике. Найдено, %: C 32,6, H 2,1, N 17,5, Cu 13,3. Для $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_{12}\text{Cu}_2\text{Br}_4$ вычислено, %: C 33,0, H 2,1, N 17,7, Cu 13,4.

Рентгенофазовый анализ выполнен на дифрактометре PHILIPS-PW1700, CuK_α -излучение, графитовый монохроматор, сцинтилляционный детектор, шаг $0,02^\circ$, диапазон измерений 2θ от 5 до 70° . Измерения проводили при комнатной температуре, в качестве внешнего стандарта использовали порошок кремния ($a = 5,4309 \text{ \AA}$). Магнитная восприимчивость $(\text{Cu}_2\text{L}_2\text{Br}_4)_n$ была измерена с помощью SQUID-магнетометра MPMS-5S ("Quantum Design") в интервале температур $2\text{—}300 \text{ K}$ в магнитном поле 5 кЭ . В расчетах температурно-зависимой магнитной восприимчивости χ комплекса учитывали диамагнитный вклад ионов комплекса и температурно-независимый парамагнетизм Cu(II), равные соответственно $-418 \cdot 10^{-6}$ и $120 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}$. Эф-

фективный магнитный момент вычисляли по формуле $\mu_{\text{эф}} = \left(\frac{3k}{N_A \beta^2} \cdot \chi T \right)^{\frac{1}{2}} \approx (8\chi T)^{\frac{1}{2}}$, где N_A — число Авогадро; k — постоянная Больцмана; β — магнетон Бора.

Строение комплекса установлено методом РСА по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенный двухкоординатным CCD детектором, при комнатной температуре с использованием излучения молибденового анода ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) и графитового монохроматора. Интенсивности отражений измерены ме-

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры комплекса

Брутто-формула	C ₂₆ H ₂₀ Br ₄ Cu ₂ N ₁₂
Молекулярная масса	947,26
Температура, К	293(2)
Излучение λ, Å	MoK _α (0,71073)
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	P2 ₁ /n
a, b, c, Å	11,9159(18), 11,2325(15), 11,9666(15)
β, град.	101,544(7)
V, Å ³	1569,3(4)
Z	2
ρ _{выч.} , г/см ³	2,005
μ, мм ⁻¹	6,488
F(000)	916
Размеры кристалла, мм	0,186×0,085×0,082
Область сбора данных по θ, град.	2,7—26,4
Интервалы индексов отражений	-12 ≤ h ≤ 14, -14 ≤ k ≤ 14, -13 ≤ l ≤ 11
Измерено отражений	6344
Независимых отражений	2945 (R _{int} = 0,0230)
Отражений с I > 2σ(I)	2329
Число уточняемых параметров	199
GOOF	1,087
R ₁ (по F для отражений с I > 2σ(I))	0,0291
wR ₂ (по F ² для всех отражений)	0,0855
Остаточная электронная плотность (min / max), e/Å ³	-0,485 / 0,574

тодом φ-сканирования узких (0,5°) фреймов до 2θ = 52,8°. Поглощение учтено эмпирически по программе SADABS [7]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELX-97 [8]. Атомы водорода локализованы геометрически. Кристаллографические данные и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1, координаты и тепловые параметры неводородных атомов — в табл. 2, основные геометрические характеристики — в табл. 3.

Т а б л и ц а 2

Координаты неводородных атомов в структуре комплекса

Атом	x	y	z	U _{эkv}	Атом	x	y	z	U _{эkv}
Cu1	-0,10995(4)	-0,00309(4)	0,09748(4)	0,03273(14)	C3	0,2001(4)	0,1242(4)	0,4334(4)	0,0471(11)
Br1	0,01953(4)	0,15740(4)	-0,00197(4)	0,04100(14)	C4	0,2218(4)	0,0444(4)	0,5261(4)	0,0471(11)
Br2	-0,19067(4)	0,16231(4)	0,18182(4)	0,04541(15)	C5	0,1667(4)	-0,0615(4)	0,5239(3)	0,0392(10)
N1	-0,0234(3)	-0,0579(3)	0,2510(3)	0,0293(7)	C6	0,0844(3)	-0,0860(3)	0,4252(3)	0,0297(8)
N2	-0,0528(3)	-0,1610(3)	0,2866(3)	0,0327(7)	C7	0,0857(4)	-0,4478(4)	0,3477(3)	0,0355(9)
N3	0,0105(3)	-0,1780(3)	0,3922(3)	0,0315(7)	C8	0,0114(4)	-0,4667(4)	0,2431(4)	0,0514(12)
N4	0,0793(3)	-0,3759(3)	0,4390(3)	0,0340(8)	C9	0,0477(5)	-0,5473(5)	0,1735(4)	0,0594(14)
N5	0,1734(3)	-0,3888(3)	0,5227(3)	0,0394(8)	C10	0,1537(4)	-0,6072(4)	0,2043(4)	0,0498(12)
N6	0,2396(3)	-0,4668(3)	0,4874(3)	0,0346(8)	C11	0,2264(4)	-0,5888(3)	0,3070(4)	0,0384(10)
C1	0,0609(3)	-0,0066(3)	0,3334(3)	0,0268(8)	C12	0,1892(3)	-0,5067(3)	0,3797(3)	0,0315(9)
C2	0,1198(4)	0,1016(3)	0,3367(3)	0,0376(10)	C13	-0,0052(4)	-0,2880(4)	0,4521(4)	0,0393(10)

Пр и м е ч а н и е. U_{эkv} определен как одна треть следа нормализованного тензора U_{ij}.

Т а б л и ц а 3

Основные длины связей d , Å и величины валентных углов ω , град. с участием атомов меди в структуре комплекса

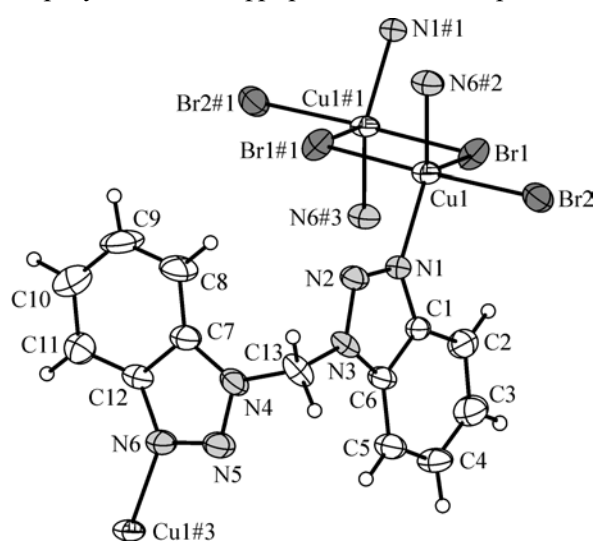
Связь	d	Связь	d	Угол	ω , град.
Cu(1)...Cu(1)#1	3,842(1)	N(5)—N(6)	1,305(5)	Br(1)#1—Cu(1)—Br(1)	85,73(2)
Cu(1)—Br(1)#1	2,4422(7)	N(6)—Cu(1)#3	2,029(3)	Br(2)—Cu(1)—Br(1)#1	174,63(3)
Cu(1)—Br(1)	2,7895(7)	N(6)—C(12)	1,383(5)	Br(2)—Cu(1)—Br(1)	88,95(2)
Cu(1)—Br(2)	2,4050(7)	C(1)—C(2)	1,400(5)	N(1)—Cu(1)—Br(1)#1	90,94(9)
Cu(1)—N(1)	2,015(3)	C(1)—C(6)	1,400(5)	N(1)—Cu(1)—Br(1)	111,13(9)
Cu(1)—N(6)#2	2,029(3)	C(2)—C(3)	1,370(6)	N(1)—Cu(1)—Br(2)	91,62(9)
Br(1)—Cu(1)#1	2,4422(7)	C(3)—C(4)	1,410(6)	N(1)—Cu(1)—N(6)#2	139,95(14)
N(1)—N(2)	1,306(4)	C(4)—C(5)	1,357(6)	N(6)#2—Cu(1)—Br(1)#1	89,60(10)
N(1)—C(1)	1,384(5)	C(5)—C(6)	1,403(5)	N(6)#2—Cu(1)—Br(1)	108,85(10)
N(2)—N(3)	1,349(4)	C(7)—C(8)	1,397(6)	N(6)#2—Cu(1)—Br(2)	91,47(10)
N(3)—C(6)	1,364(5)	C(7)—C(12)	1,385(6)		
N(3)—C(13)	1,459(5)	C(8)—C(9)	1,358(7)		
N(4)—N(5)	1,353(4)	C(9)—C(10)	1,413(7)		
N(4)—C(7)	1,373(5)	C(10)—C(11)	1,371(6)		
N(4)—C(13)	1,442(5)	C(11)—C(12)	1,399(6)		

Примечание. Атомы размножены следующими операциями симметрии: #1 $-x, -y, -z$; #2 $x-1/2, -y-1/2, z-1/2$; #3 $x+1/2, -y-1/2, z+1/2$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Соединение $\text{Cu}_2(\mu\text{-L})_2(\mu\text{-Br}_2)\text{Br}_2$ представляет собой слоистый полимер. В структуре можно выделить нейтральные димерные группировки $\{\text{Cu}_2(\mu\text{-Br})_2\text{Br}_2\}$, которые, в свою очередь, связаны между собой в слое бис-триазольными лигандами (рис. 1), координированными посредством атомов N(3) триазольных гетероциклов.

Координационный полиэдр меди представляет собой искаженную тригональную бипирамиду, в экваториальной плоскости которой находятся два атома азота лигандов и мостиковый атом брома, а аксиальные позиции занимают второй мостиковый и терминальный атомы брома. Центросимметричный биядерный фрагмент $\{\text{Cu}_2(\mu\text{-L})_2(\mu\text{-Br}_2)\text{Br}_2\}$ координирован к четырем мостиковым лигандам, каждый из которых, в свою очередь, связывает два биядерных фрагмента. Образующиеся гофрированные слои располагаются в кристаллографической плоскости $[10\bar{1}]$



(рис. 2). Упаковка слоев происходит по принципу "выступ во впадину", не оставляя места для сольватных молекул растворителя.

По результатам рентгенофазового анализа синтезированного соединения сделан вывод о хорошем согласовании экспериментальной и расчетной дифрактограмм, что свидетельствует о соответствии исследованного монокристалла общей массе продукта.

На рис. 3 показаны кривые зависимости эффективного магнитного момента и статиче-

Рис. 1. Окружение лиганда и атомов меди в структуре комплекса, эллипсоиды атомных смещений 50%-й вероятности. Коды элементов симметрии соответствуют табл. 3

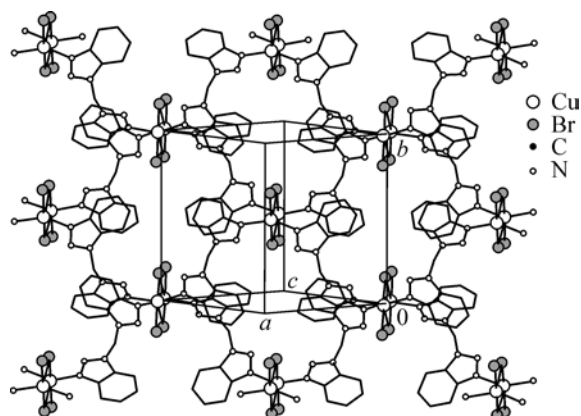


Рис. 2. Структура слоя в комплексе. Атомы водорода не показаны для ясности

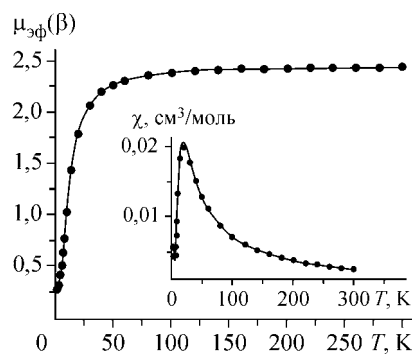


Рис. 3. Зависимость эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эф}}(T)$ и магнитной восприимчивости $\chi(T)$ (вставка). Сплошные линии — теоретические кривые

ской магнитной восприимчивости (вставка) от температуры для (Cu₂L₂Br₄)_n. Значение $\mu_{\text{эф}}$ при 300 К равно 2,47 β и близко к значению 2,45 β ($g = 2$) для двух слабо взаимодействующих ионов Cu(II) со спинами $S = 1/2$. При понижении температуры $\mu_{\text{эф}}$ уменьшается и достигает значения 0,29 β при 2 К. Магнитная восприимчивость в исследованном температурном интервале проходит через максимум при 20 К (см. вставку на рис. 3). Такой характер зависимости указывает на преимущество антиферромагнитных обменных взаимодействий в обменных кластерах комплекса с четным числом парамагнитных центров.

Анализ кристаллической структуры (Cu₂L₂Br₄)_n (см. рис. 1) показывает, что в полимерных слоях существуют квазиизолированные димерные кластеры [Cu₂Br₄]. Ионы Cu(II) в димерах связаны между собой двумя мостиковыми бромид-ионами. Два оставшихся бромид-иона являются концевыми и в обменных взаимодействиях не участвуют. Димеры разделены длинной цепочкой связей через L и слабо взаимодействуют друг с другом. Поэтому при анализе экспериментальных кривых мы положили, что значение параметра обмена J внутри димера должно значительно превосходить значение параметра обмена между димерами. Теоретический анализ экспериментальных зависимостей был проведен с использованием уравнения Блيني—Бауэrsa для димера со спинами 1/2 [9] (изотропный гамильтониан $\hat{H} = -2J\hat{S}_1\hat{S}_2$) и с учетом возможной примеси мономерной формы (p):

$$\chi = \frac{N\beta^2 g^2}{3kT} \left[1 + \frac{1}{3} \exp\left(\frac{-2J}{kT}\right) \right]^{-1} \cdot (1-p) + \frac{0,375}{T} \cdot p,$$

где первый член суммы — уравнение Блيني—Бауэrsa; g — g -фактор Cu(II); J — параметр обмена внутри димера; p — доля мономерной примеси. В результате оптимизации методом МНК получены следующие значения параметров: $g = 2,06(1)$, $J = -10,6(1) \text{ см}^{-1}$, $p = 0,032(1)$, $R^2 = 0,997$. Теоретические кривые (сплошные линии) представлены на рис. 3.

Таким образом, синтезировано первое соединение меди(II) с бис(бензотриазол-1-ил)метаном, которое по данным PCA имеет полиядерное слоистое строение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Richardson C., Steel P.J. // Dalton. Trans. – 2003. – N 5. – P. 992 – 1000.
2. Zhou J., Peng Y., Zhang Y. et al. // Inorg. Chem. Commun. – 2004. – 7, N 11. – P. 1181 – 1183.
3. Boido A., Boido C.C., Sparatore F. // Farmaco. – 2001. – 56, N 4. – P. 263 – 275.
4. Reedijk J., Siedle A.R., Velapoldi R.A., Van Hest J.A.M. // Inorg. Chim. Acta. – 1983. – 74. – P. 109 – 118.
5. Carofiglio T., Solari E., Floriani A. et al. // Polyhedron. – 1996. – 15, N 24. – P. 4435 – 4440.
6. Потапов А.С., Хлебников А.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 2003. – 46, № 7. – С. 66 – 71.
7. Sheldrick G.M. SADABS, Program for empirical X-ray absorption correction, Bruker-Nonius. – 1990—2004.
8. Sheldrick G.M. SHELX-97, Release 97-2. – Germany, University of Goettingen, 1998.
9. Bleaney B., Bowers K.D. // Prog. Roy. Soc. (London). – 1952. – 25. – P. 29.