

**Ю.М. Давиденко, Л.Т. Фернандес, Л.Р. Фернандес, С.Г. Гранда, В.О. Павленко, І.О. Фрицький**  
**БУДОВА ТА СПЕКТРАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ МОНОЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСУ МІДІ (II)**  
**З 3,4,5-ТРИМЕТИЛ-1H-ПІРАЗОЛОМ**

Встановлено, що при взаємодії порошкоподібної міді з 3,4,5-триметил-1H-піразолом (TMPZ) у диметилформамідному розчині в присутності ацетату амонію та при вільному доступі кисню відбувається повне розчинення металу з утворенням моноядерного комплексу міді (II). За даними рентгеноструктурного аналізу центральний атом знаходиться у викривленому октаедричному оточенні двох атомів азоту від двох монодентатно координованих молекул 3,4,5-триметил-1H-піразолу та чотирьох атомів кисню від псевдохелатно координованих ацетат-аніонів. У моноядерному комплексі міді (II) ліганди знаходяться у цис-положенні по відношенню один до одного. Молекули комплексу  $[\text{Cu}(\text{TMPZ})_2(\text{OAc})_2]$  за допомогою міжмолекулярних водневих зв'язків агрегуються з утворенням одновимірного лінійного координаційного полімеру.

*ВСТУП.* Зростаючий інтерес до координаційних сполук (КС) на основі піразольних лігандів пов'язаний із низкою їх цікавих та специфічних властивостей [1, 2]. Так, комплекси міді (II) з піразолами використовують у біонеорганічній хімії як моделі активних центрів мідьвмісних металоферментів, таких як гемоціанін та тирозиназа [3, 4]. Згадані вище сполуки виявляють цікаві магнітні властивості і тому знайшли широке використання в молекулярному магнетизмі.

У супрамолекулярній хімії комплекси  $\text{Cu}(\text{II})$  з лігандами піразольного типу можуть бути використані як конструкційні блоки для одержання поліядерних сполук чи координаційних полімерів [5, 6]. При цьому одночасне застосування додаткових місткових лігандів (наприклад, карбоксилатів) може призводити до утворення сполук з більш складною топологією.

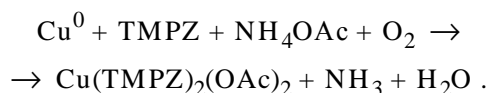
Комплекси міді (II) з карбоксилат-аніонами є важливими об'єктами в координаційній хімії [7, 8]. Наявність великої кількості способів координації карбоксилатів забезпечує їх використання в якості додаткових лігандів у формуванні як моно-, так і поліядерних полімерних координаційних сполук, а також супрамолекулярних ансамблів [9, 10].

Поєднання піразольних та карбоксилатних лігандів у синтезі може забезпечити утворення координаційних сполук з цікавою будовою та властивостями.

Відомо, що координаційні сполуки можна отримати, виходячи з нульвалентних металів. Дана стратегія називається "прямим синтезом" КС [11]. Метод прямого синтезу дає можливість отримати моно-, поліядерні та гетероядерні сполуки з різними протонвмісними лігандами, причому з ви-

сокими виходами та в одну стадію синтезу.

*ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ.* У даній роботі описані синтез, будова та спектральні властивості одержаного за методикою прямого синтезу моноядерного комплексу  $[\text{Cu}(\text{TMPZ})_2(\text{OAc})_2]$ , де TMPZ — 3,4,5-триметил-1H-піразол. Реакція, що приводить до утворення зазначеного комплексу, може бути представлена наступною схемою:



Для отримання  $[\text{Cu}(\text{TMPZ})_2(\text{OAc})_2]$  як вихідні компоненти реакції використовували порошок міді, ацетат амонію та TMPZ, взяті у співвідношенні 1:1:1. Реакцію проводили при постійному перемішуванні та нагріванні.

У плоскодонний реактор на 100 мл вносили наважку металічної міді (0.224 г, 3.5 моль), ацетат амонію (0.27 г, 3.5 моль), додавали наважку 3,4,5-триметил-1H-піразолу (0.385 г, 3.5 ммоль). Реакційну суміш заливали диметилформамідом (5 мл) та перемішували на магнітній мішалці при вільному доступі кисню повітря до повного розчинення порошку міді. Отриманий після фільтрування зелений розчин залишали на повітрі при кімнатній температурі. Через 7 днів у розчині утворювалися блакитні голчасті кристали, придатні до рентгено-структурного аналізу. Вихід 65 %.

Знайдено, %: С 46.73; Н 6.29; N 13.73.  $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{CuN}_4\text{O}_4$  (401.95). Розраховано, %: С 47.76; Н 6.46; N 13.93.

Елементний аналіз на вміст вуглецю, азоту та водню проводили на аналізаторі CHN-O-RAPID фірми Heraeus. Спектри дифузного відбиття (СДВ)

та електронні спектри поглинання (ЕСП) записували на спектрометрах Varian Carry 5000 та Varian Cary 50 відповідно, ІЧ-спектри в таблетках з KBr — на приладі Perkin-Elmer Spectrum BX FT-IR в області 400—4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Рентгеноструктурний аналіз проведений на автоматичному дифрактометрі Enraf-Nonius CAD4 методом  $\psi$ -сканування на  $\text{MoK}\alpha$ -випромінюванні. Структура була розшифрована прямим методом з використанням програми SHELXS-97 та уточнена в повноматричному варіанті в анізотропному режимі для неводневих атомів за допомогою програми SHELXL-97 [12]. Атоми водню молекул води було локалізовано об'єктивно з диференціальних Фур'є-синтезів, їх позиційні та ізотропні термальні параметри включалися в подальші стадії уточнення. Координати C–H-протонів розраховувалися з ідеалізованої геометрії відповідних груп, до яких входили дані протони.

Попередні висновки щодо складу і будови отриманого комплексу Cu(II) було зроблено на основі результатів елементного аналізу, ІЧ- та електронної спектроскопії. В ІЧ-спектрі отриманого комплексу спостерігались смуги валентних коливань  $\nu(\text{NH})$  та аліфатичних  $\nu(\text{CH})$  у вигляді мультиплету в області 2880—3100  $\text{cm}^{-1}$ . Інші піки, притаманні для піразольного ядра, знайдено в області 1700—650  $\text{cm}^{-1}$ . В області 2800—2900  $\text{cm}^{-1}$  знаходяться смуги поглинання валентних коливань метильних груп ацетат-аніонів. Карбоксильна група ацетат-аніону дає дві чіткі характеристичні смуги поглинання в ІЧ-спектрах: асиметричні валентні коливання  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  при 1560  $\text{cm}^{-1}$  і симетричні  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  при 1440  $\text{cm}^{-1}$ . Різниця в частотах асиметричного та симетричного валентного коливання карбоксильної групи ( $\Delta$ ) становить 120  $\text{cm}^{-1}$ , що свідчить про місткову чи хелатну її координацію [13]. Досить інтенсивний та гострий пік в області 1340  $\text{cm}^{-1}$  означає наявність коливань  $\nu(\text{C}-\text{N})$ .

Електронні спектри поглинання диметилформамідного розчину та електронні спектри дифузного відбиття для кристалічного зразка отриманого комплексу показали присутність широкої смуги поглинання в області 600 нм (16000  $\text{cm}^{-1}$ ), що свідчить про октаедричне оточення іонів міді (II). Незмінність положення смуг поглинання та співвідношення інтенсивностей вказує на подібність будови координаційної сфери комплексу у кристалічному стані та в диметилформамідному розчині.

Молекулярну будову сполуки  $\text{Cu}(\text{TMPZ})_2(\text{OAc})_2$

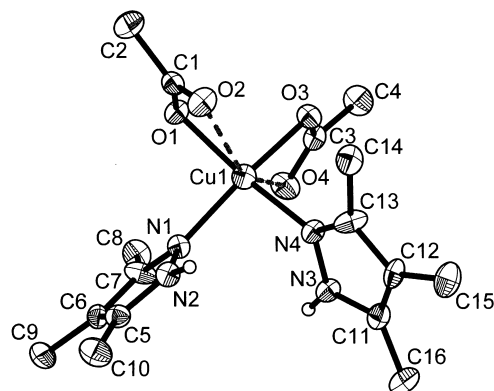


Рис. 1. Будова моноядерного комплексу  $\text{Cu}(\text{TMPZ})_2(\text{OAc})_2$ .

(OAc)<sub>2</sub> (рис. 1) було встановлено методом рентгеноструктурного аналізу. Координаційна сфера моноядерного комплексу міді сформована двома протонуваними монодентатно координуваними молекулами 3,4,5-триметил-1H-піразолу та псевдохелатно координуваними ацетатат-аніонами. Дані ліганди знаходяться у цис-положенні по відношенню один до одного. Центральний атом міді за рахунок реалізації ефекту Яна–Теллера має викривлене октаедричне оточення. Два атоми азоту, що належать двом молекулам 3,4,5-триметил-1H-піразолу ( $\text{Cu}-\text{N} = 2.000(6)–2.012(6) \text{ \AA}$ ), та два атоми кисню, які належать ацетат-аніонам ( $\text{Cu}-\text{O}1 = 1.990(5)$  і  $\text{Cu}-\text{O}3 = 1.995(5) \text{ \AA}$ ) мають приблизно однакові значення довжин зв'язків і тому займають чотири екваторіальні позиції відносно атома міді. Аксиальні позиції в структурі зайняті двома іншими атомами кисню ацетат-аніонів ( $\text{Cu}-\text{O}2 = 2.472(6)$ ,  $\text{Cu}-\text{O}4 = 2.486(6) \text{ \AA}$ ) за рахунок їх видовження по відношенню до величин вищевказаних зв'язків. Такі величини довжин зв'язків  $\text{Cu}-\text{O}$  та просторове їх розміщення свідчить про викривлене октаедричне оточення Cu(II) та про псевдохелатну координацію карбоксилатних груп з утворенням чотиричленних циклів [14]. Наведений вище спосіб хелатування ацетат-аніону було знайдено в багатьох сполуках Cu(II) [15—17]. При порівнянні відстаней  $\text{Cu}-\text{O}$  з літературно знайденими виявилось, що зв'язки в екваторіальній площині моноядерного комплексу (1.990(6) і 1.995(7)  $\text{ \AA}$ ) незначно довші за знайдені в літературі (1.970—1.974  $\text{ \AA}$ ). Порівнюючи аксиальні довжини зв'язків отриманого нами комплексу (2.472(5) і 2.486(6)  $\text{ \AA}$ ) з літературними даними (2.281—2.685  $\text{ \AA}$ ) виявилось, що на відміну від екваторіальних аксиальні зв'язки попадають у проміжок літературних вели-

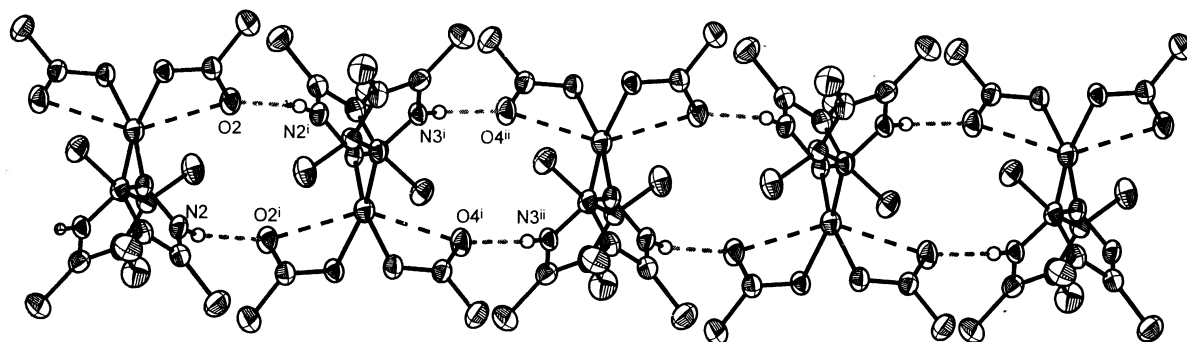


Рис. 2. Агрегація молекул моноядерного комплексу  $\text{Cu}(\text{TMPZ})_2(\text{OAc})_2$  в 1D-полімерний ланцюг.

Довжини зв'язків (Å) та валентні кути ( $^\circ$ ) у структурі  $\text{Cu}(\text{TMPZ})_2(\text{OAc})_2$

Зв'язок	Кут	Зв'язок	Кут
Cu1–N4	1.990(6)	N4–Cu1–O1	166.84(19)
Cu1–O1	1.991(5)	N4–Cu1–O3	90.8(2)
Cu1–O3	1.996(5)	O1–Cu1–O3	89.2(2)
Cu1–N1	2.007(6)	N4–Cu1–N1	91.5(2)
Cu1–O2	2.473(5)	O1–Cu1–N1	91.9(2)
Cu1–O4	2.489(5)	O3–Cu1–N1	165.3(2)
O3–C3	1.277(9)	N4–Cu1–O2	109.70(19)
O1–C1	1.276(9)	O1–Cu1–O2	57.24(17)
O4–C3	1.229(10)	O3–Cu1–O2	96.1(2)
O2–C1	1.234(9)	N1–Cu1–O2	96.8(2)
Cu(1)•••Cu(1)*	5.966(4)	N4–Cu1–O4	94.8(2)
Cu(1)•••Cu(1)**	6.089(6)	O1–Cu1–O4	96.3(2)
		O3–Cu1–O4	57.22(19)
		N1–Cu1–O4	108.1(2)
		O2–Cu1–O4	144.6(2)

Операція симетрії для генерування еквівалентних атомів: \*  $1-x, -y, -z$ ; \*\*  $1-x, 1-y, 2-z$ .

чин [16, 17]. Довжини зв'язків і значення валентних кутів наведені в таблиці.

У кристалічній ґратці сполуки спостерігається поєднання молекулярних комплексів у 1D-полімерний ланцюг (рис. 2) за рахунок міжмолекулярних водневих зв'язків  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ . Ці водневі зв'язки утворені  $\text{N}-\text{H}$ -групами монодентатно координованих молекул 3,4,5-триметилпіразолу та атомами кисню ацетат-аніонів, аксіально розташованими по відношенню до центрального атома міді (II). У структурі присутні два типи водневих зв'язків:

з кві: з відстанями, що дорівнюють  $\text{N}(2)-\text{H}(2)\cdots\text{O}(2) = 2.749(7) \text{ \AA}$  і  $\text{N}(3)-\text{H}(3)\cdots\text{O}(4) = 2.768(7) \text{ \AA}$ .

Кожна пара водневих зв'язків одного типу бере участь у формуванні двох різних десятичленних циклів, які чергуються вздовж полімерного ланцюга. Внаслідок такої організації кристалічної упаковки міжмолекулярні відстані  $\text{Cu}(1)\cdots\text{Cu}(1)$  становлять  $5.966(6)$  і  $6.089(6) \text{ \AA}$ .

**РЕЗЮМЕ.** Установлено, що при взаємодії порошкообразной міді с 3,4,5-триметил-1H-піразолом (TMPZ) в диметилформамидном розстворі в присутстві ацетата аммонія на воздухі происходит полное растворение металла с образованием моноядерного комплекса міді (II). По данным рентгеноструктурного анализа, центральный атом находится в искривленном тетрагонально-бипирамидальном окружении двух атомов азота от двух монодентатно координированных молекул 3,4,5-триметил-1H-піразола і чотирьох атомів кисню від псевдо-бидентатно координированих ацетат-аніонів. В моноядерном комплексі міді (II) ліганди знаходяться в цис-положенні по отношению друг к другу. Молекули комплексу  $[\text{Cu}(\text{TMPZ})_2(\text{OAc})_2]$  с помощью межмолекулярных водородных связей образуют одномерный линейный координационный полимер.

**SUMMARY.** The mononuclear complex of Cu(II) was prepared by the reaction of copper powder and 3,4,5-trimethyl-1H-pyrazole (TMPZ) in the dimethylformamide solution on the air oxygen in the presence of the ammonium acetate. According to X-ray single crystal analysis  $[\text{Cu}(\text{TMPZ})_2(\text{OAc})_2]$  is mononuclear complex in which copper atom is six coordinated by two N atoms belonging to the two monodentately coordinated 3,4,5-trimethyl-1H-pyrazole molecules and four O atoms of the acetate anions coordinated in a pseudo-chelate mode. 3,4,5-trimethyl-1H-pyrazole and carboxylates in the coordination sphere of central Cu(II) is *cis* oriented with respect to each other. The molecules of complex  $[\text{Cu}(\text{TMPZ})_2(\text{OAc})_2]$  are connected through intermolecular hydrogen bonds in the one-dimensional linear chain.

1. Trofimenko S. // Chem. Rev. -1993. -P. 943.
2. La Monica G., Ardizzoia G.A. // Prog. Inorg.Chem. -1997. -**46**. -P. 151.
3. Kramer R. // Coord. Chem. Rev. -1999. -**82**. -P. 243.
4. Raptis R., Georgakaki I., Hockless D. // Angew. Chem. Int. Ed. -1999. -**38**. -P. 1632—1634.
5. Kramer R., Fritsky I.O., Pritzkow H., Kowbasyuk L.A. // J. Chem. Sos., Dalton Trans. -2002. -№ 7. -P. 1307—1314.
6. Serebyuk M., Haukka M., Fritsky I.O. et al. // Dalton Trans. -2007. -P. 3183—3194.
7. Halerow M.A. // Angew. Chem., Int. Ed. -2001. -**40**. -P. 346.
8. Jain S.L., Bhattacharyya P., Milton H.L. et al. // Dalton Trans. -2004. -P. 862.
9. Скопенко В.В., Лампека Р.Д., Фрицький І.О. // Докл. АН СССР. -1990. -**312**, № 1. -С. 123—128.
10. Fritsky I.O., Lampeka R.D., Kravtsov V.Kh., Simonov Yu.A. // Acta. Cryst. -1993. № 6. -P. 1041—1044.
11. Скопенко В.В., Гарновський А.Д., Коззей В.Н. Прямой синтез координационных соединений. -Киев: Вентури, 1997.
12. Sheldrick G.M. SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement. -University of Göttingen, Germany, 1997.
13. Скопенко В.В., Зуб В.Я. Координаційна хімія. Практикум. -Київ: Вид-во Київ. ун-ту, 2002.
14. Порай-Кошиц М.А. // Журн. структур. химии. -1980. -**21**, № 3. -P. 147—180.
15. Davydenko Y.M., Fritsky I.O., Pavlenko V.O. et al. // Acta Cryst. -2009. -P. 691—692.
16. Karmakar A., Bania K., Baruah A.M., Baruah B.J. // Inorg. Chem. Com. -2007. -**10**. -P. 959—964.
17. Deka K., Laskar M., Baruah B.J. // Polyhedron. -2006. -**25**. -P. 2525—2529.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 29.09.2010

УДК 546.431'651'824

Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, Я.А. Краєвська

### ИЗОМОРФНЕ ЗАМІЩЕННЯ АТОМІВ У ШАРУВАТІЙ СТРУКТУРІ ТИТАНАТІВ ДІОНА–ЯКОБСОНА $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$

Визначено та проаналізовано умови ізоморфних заміщень атомів в А- і В-позиціях тришарової структури титанатів  $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  по типам  $\text{BaLn}_{2-x}\text{Ln}^I_x\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}; \text{Ln}^I = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Lu}$ ),  $\text{Ba}_{1-x}\text{A}^{II}_x\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  ( $\text{A}^{II} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ),  $\text{BaLa}_2\text{Ti}_{3-x}\text{B}^{IV}_x\text{O}_{10}$  ( $\text{B}^{IV} = \text{Zr}, \text{Sn}$ ) та  $\text{BaLa}_2\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_{x/2}\text{Nb}_{x/2}\text{O}_{10}$ . Встановлено необхідні критерії реалізації ізоморфнозаміщених шаруватих фаз на основі титанатів  $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ , які враховують геометричний фактор, а також характер хімічних зв'язків у кристалах.

Досить дієвим способом впливу на властивості оксидних сполук є заміщення атомів у різних кристалографічних позиціях їх структури, тому дослідження можливості ізоморфних заміщень атомів у шаруватій перовськітоподібній структурі (ШПС) титанатів Діона–Якобсона (DJ)  $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ , які володіють комплексом цінних діелектричних та люмінесцентних властивостей [1—3], має безсумнівне наукове та практичне значення. На підставі одержаних результатів можна буде визначити критерії існування ізоморфнозаміщених фаз DJ на основі титанатів  $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  і використати їх для цілеспрямованого пошуку та синтезу нових матеріалів.

**ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ.** У даній роботі проведено дослідження умов ізовалентних заміщень атомів РЗЕ в кубоокта-

едричних позиціях ШПС  $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  по типу  $\text{BaLn}_{2-x}\text{Ln}^I_x\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}; \text{Ln}^I = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Lu}$ ), атомів барію у міжблочних шарах по типу  $\text{Ba}_{1-x}\text{A}^{II}_x\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  ( $\text{A}^{II} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) та атомів титану в оксигенооктаедричних позиціях по типу  $\text{BaLa}_2\text{Ti}_{3-x}\text{B}^{IV}_x\text{O}_{10}$  ( $\text{B}^{IV} = \text{Zr}, \text{Sn}$ ), а також умов гетеровалентного заміщення атомів титану по типу  $\text{BaLa}_2\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_{x/2}\text{Nb}_{x/2}\text{O}_{10}$ .

На підставі результатів наших досліджень механізмів утворення індивідуальних тришарових титанатів DJ  $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  [4] одержання ізоморфнозаміщених полікристалічних зразків на їх основі проводили шляхом термообробки сумісноосаджених гідроксикарбонатів (СОГК) барію, РЗЕ, титану та інших металів в умовах, які забезпечували повноту їх взаємодії (при 1670 К і часі витримки 4 год). Як вихідні використовували водні розчини  $\text{BaCl}_2$ ,

© Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, Я.А. Краєвська, 2011