

Д. М. Хоменко, Р. О. Дорощук, Р. Д. Лампека

## ЯМР спектроскопічне та рентгеноструктурне дослідження координаційних сполук аргентуму (I) з похідними 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолу

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

Синтезовано два нових комплекси на основі етилового естеру ( $HL^1$ ) та амідю ( $HL^2$ ) 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолілоцтової кислоти. Молекулярна та кристалічна будови сполуки  $Ag(HL^2)_2NO_3$  доведені методом РСА. Аргентум у цій сполуці має нехарактерне координаційне оточення — викривлений плоский квадрат. Ліганди координовані через піридиновий азот, а також  $N^2$  й  $N^4$  триазолу. Таким чином,  $HL^2$  утворює два різних хелатних цикли. Цікавою особливістю кристалічної структури  $Ag(HL^2)_2NO_3$  є незначна відстань (0,32 нм) між молекулярними шарами. Це може бути результатом значних  $\pi$ -стекінгових взаємодій між сусідніми частинками  $[Ag(HL^2)_2]^+$ . На підставі даних ЯМР-спектрів, записаних в ДМСО, зроблено висновки щодо можливої структури отриманих комплексів у розчині.

Аргентум у ступені окиснення +1 вступає в реакції комплексоутворення з багатьма класами органічних і неорганічних лігандів та, як правило, утворює лінійні комплекси. Це зумовлює невелику поширеність хелатних комплексів, де в ролі центрального атома виступає іон аргентуму [1–5]. Тому, оскільки координаційні сполуки аргентуму (I) з тетраедричним та плоскоквадратним оточенням центрального атома маловідомі, їх синтез та дослідження представляє як теоретичний, так і практичний інтерес.

Мета роботи полягає в синтезі та дослідженні будови нових комплексів аргентуму на основі етилового естеру ( $HL^1$ ) та амідю ( $HL^2$ ) 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолілоцтової кислоти.

**Об'єкти та методи дослідження.** Етиловий естер та амід 5-(2-піридил)-1,2,4-триазолілоцтової кислоти було синтезовано, згідно з раніше описаними методиками [6].

Комплекси отримували змішуванням метанольних розчинів двох еквівалентів відповідного ліганду та одного еквівалента солі нітрату аргентуму.

ІЧ-спектри синтезованих сполук в області  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  були записані на приладі “Spectrum BX Perkin Elmer” (таблетки KBr). Віднесення коливальних частот виконувалося на підставі порівняльного дослідження ІЧ-спектрів комплексу та ліганду.

ЯМР-спектри синтезованих сполук були записані в  $DMSO-d_6$  на приладі “Mercury 400” фірми “Varian” при кімнатній температурі.

Експериментальний матеріал для розшифровки кристалічних структур було отримано на автодифрактометрі “Bruker Apex II CCD”. Усі розрахунки виконано за програмою SHELX [7, 8].

**Результати та їх обговорення.** Отримані координаційні сполуки аргентуму досліджували за допомогою ІЧ спектроскопії. Характерні для складнофірної групи смуги  $\nu(C=O)$  та  $\nu(C-O-C)$  у сполуці  $Ag(HL^1)_2NO_3$  майже не зміщуються в порівнянні з некоординованим лігандом, що свідчить про відсутність координації через атом кисню карбонільної групи. В ІЧ-спектрі  $Ag(HL^2)_2NO_3$  смуги амід I та амід II зливаються в одну, що спостерігається при  $1678\text{ см}^{-1}$ . Амід III і деякі смуги поглинання від триазольного кільця ви-

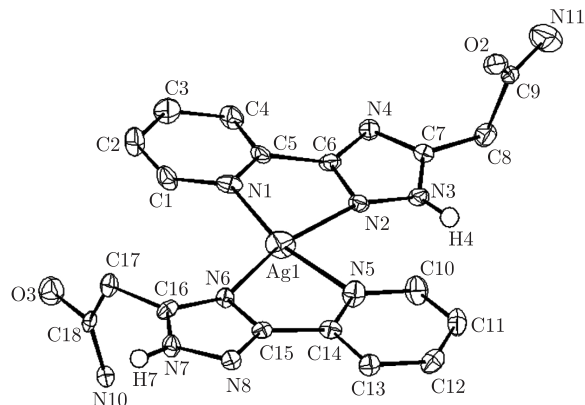


Рис. 1. Будова комплексного катіона  $[Ag(HL^2)_2]^+$

ділити в спектрі важко, оскільки вони маскуються за більш інтенсивними коливаннями нітрат аніона. Смуги, що відповідають коливанням  $\nu(C=C, C=N)$  піридинового гетероциклу в комплексах зміщуються в порівнянні з некоординованими лігандами, що пояснюється зв'язуванням іона аргентуму з атомом азоту піридинового циклу.

Будову  $Ag(HL^2)_2NO_3$  було встановлено за допомогою рентгеноструктурного аналізу (рис. 1, табл. 1, 2). Комплекс має моноядерну будову, координаційне оточення аргентуму близьке до плоскочватратного. Обидва ліганди утворюють хелатні п'ятичленні металоцикли. Один ліганд координується через піридиновий азот та  $N^4$  триазолу. Відстані  $Ag-N$  становлять 0,238 й 0,236 нм відповідно, кут  $N(6)Ag(1)N(5)$   $71,43^\circ$ . Другий ліганд координується через піридиновий азот та  $N^2$  триазолу. Відстані  $Ag-N$  становлять 0,228 й 0,258 нм відповідно, кут  $N(1)Ag(1)N(2)$   $70,13^\circ$ . Отже, можна бачити, що відстань  $Ag(1)-N(2)$  більша в середньому на 0,025 нм у порівнянні з іншими зв'язками  $Ag-N$ . Але, виходячи з літературних даних [4, 5], для подібних систем цей зв'язок також можна вважати координаційним.

Таблиця 1. Величини довжин деяких зв'язків у сполуці  $Ag(HL^2)_2NO_3$

Зв'язок	Довжина зв'язків, нм	Зв'язок	Довжина зв'язків, нм
Ag(1)–N(1)	2,279(6)	C(6)–N(2)	1,315(8)
Ag(1)–N(2)	2,576(5)	N(2)–N(3)	1,341(8)
Ag(1)–N(5)	2,376(6)	C(16)–N(6)	1,332(8)
Ag(1)–N(6)	2,358(5)	C(15)–N(6)	1,343(8)
N(1)–C(5)	1,346(8)	C(15)–C(14)	1,471(9)
C(5)–C(6)	1,486(9)	C(14)–N(5)	1,325(8)

Таблиця 2. Величини деяких валентних кутів у сполуці  $Ag(HL^2)_2NO_3$

Валентний кут	Значення валентного кута, град	Валентний кут	Значення валентного кута, град
N(1)–Ag(1)–N(6)	121,0(2)	C(6)–N(2)–Ag(1)	108,7(4)
N(6)–Ag(1)–N(5)	71,44(19)	N(3)–N(2)–Ag(1)	147,1(4)
N(1)–Ag(1)–N(2)	71,44(19)	C(1)–N(1)–Ag(1)	122,1(4)
N(5)–Ag(1)–N(2)	97,79(19)	C(5)–N(1)–Ag(1)	121,1(5)
C(16)–N(6)–Ag(1)	142,1(4)	C(14)–N(5)–Ag(1)	116,4(5)
C(15)–N(6)–Ag(1)	113,9(4)	C(10)–N(5)–Ag(1)	125,9(5)

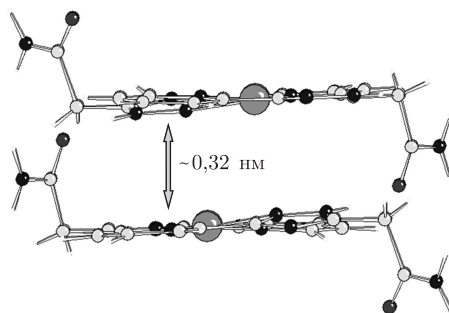


Рис. 2. Кристалічна упаковка сполуки  $\text{Ag}(\text{HL}^2)_2\text{NO}_3$ . Проекція вздовж осі  $C$

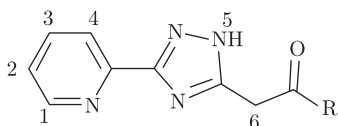
Моноядерні одиниці  $[\text{Ag}(\text{HL}^2)_2]^+$  і  $\text{NO}_3^-$  у кристалі утворюють паралельні шари, відстань між якими становить приблизно 0,32 нм (рис. 2), що, очевидно, є результатом існування значної  $\pi$ -стекингової взаємодії між молекулами сусідніх шарів [3].

ПМР-спектри отриманих комплексів аргентуму мають деякі спільні риси, що відрізняють їх від спектрів вільних лігандів (табл. 3).  $\alpha$ -Піридинові протони при координації зсуваються в сильне поле на 0,11–0,14 м. ч., що свідчить про утворення координаційного зв'язку через піридиновий атом азоту. Найбільшого зсуву (0,15–0,20 м. ч.) у слабке поле зазнають сигнали протона 4 піридинового циклу, а також протони метиленової групи, що може свідчити про координацію триазольного циклу. Протони в азиновому циклі, що не знаходяться в безпосередній близькості до центрів координації, зазнають незначного зсуву в слабке поле. В ПМР-спектрах обох координаційних сполук присутній сигнал триазольного протона.

За даними ПМР спектроскопії (див. табл. 3) можна зробити висновки, що в обох досліджуваних координаційних сполуках реалізується схожий спосіб координації лігандів центральним атомом.

Слід відзначити, що результати ПМР спектроскопічного дослідження сполуки  $\text{Ag}(\text{HL}^2)_2\text{NO}_3$  певною мірою не корелюють із даними РСА для цієї сполуки. Ліганди в  $\text{Ag}(\text{HL}^2)_2\text{NO}_3$  координовані по-різному, а отже, в спектрі  $^1\text{H}$  ЯМР може спостерігатися подвійний набір сигналів. Але насправді кількість сигналів у спектрі така, як і у вільному ліганді. За будовою координаційного поліедра та способом координації лігандів спо-

Таблиця 3. ПМР спектральні характеристики сполук  $\text{Ag}(\text{HL}^1)_2\text{NO}_3$  та  $\text{Ag}(\text{HL}^2)_2\text{NO}_3$



де  $R = \text{OEt}, \text{NH}_2$

Сполука	Хімічні зсуви протонів та їх мультиплетності					
	1	2	3	4	5	6
$\text{HL}^1$	8,69(д.)	7,51(м.)	7,97(м.)	8,04(д.)	14,60	3,83(с.)
$\text{Ag}(\text{HL}^1)_2\text{NO}_3$	8,58(д.)	7,58(м.)	8,06(м.)	8,21(д.)	14,85	4,04(с.)
$\text{HL}^2$	8,67(д.)	7,48(м.)	7,94(м.)	8,04(д.)	14,40	3,58(с.)
$\text{Ag}(\text{HL}^2)_2\text{NO}_3$	8,53(д.)	7,57(м.)	8,07(м.)	8,24(д.)	14,74	3,82(с.)

Примітка. Спектри записано в  $\text{DMSO-d}_6$ . Умовні позначення: с. — синглет, д. — дублет, м. — мультиплет.

лука  $\text{Ag}(\text{HL}^2)_2\text{NO}_3$  нагадує сполуку  $\text{Pd}(\text{HL}^1)\text{Cl}_2$  [9], тому правдивим є припущення, що їх спектри  $^1\text{H}$  ЯМР будуть мати спільні риси. Але нами зазначено протилежне, зокрема сигнали  $\alpha$ -протонів піридинового гетероциклу в комплексі срібла зсунуті в сильне поле, а в паладієвому — в слабе порівняно з некоординованим лігандом. Виходячи з цих розбіжностей, імовірно було б припустити, що в розчині ДМСО сполука  $\text{Ag}(\text{HL}^2)_2\text{NO}_3$  частково дисоціює. Наслідком цього є усереднення сигналів в ПМР-спектрі суміші комплексів, що при цьому утворюються та співіснують у динамічній рівновазі. Загалом величини зсувів у протонному спектрі сполуки  $\text{Ag}(\text{HL}^2)_2\text{NO}_3$  більш близькі до тих, що спостерігались для сполуки  $\text{Zn}(\text{HL}^2)_2(\text{NO}_3)_2$  [6].

Таким чином, нами синтезовано два нових комплекси на основі етилового естеру ( $\text{HL}^1$ ) та аміду ( $\text{HL}^2$ ) 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолілоцтової кислоти. В сполуці  $\text{Ag}(\text{HL}^2)_2\text{NO}_3$  аргентум має нехарактерне координаційне оточення — викривлений плоский квадрат. Цікавою особливістю кристалічної будови даної сполуки є незначна відстань (0,32 нм) між молекулярними шарами, що може бути результатом значних  $\pi$ -стекингових взаємодій між сусідніми частинками  $[\text{Ag}(\text{HL}^2)_2]^+$ .

1. Шрайвер Д., Эткінс П. Неорганическая химия: В 2 т. Т. 1. – Москва: Мир, 2004. – 679 с.
2. Шрайвер Д., Эткінс П. Неорганическая химия: В 2 т. Т. 2. – Москва: Мир, 2004. – 486 с.
3. Стид Дж. В., Этвуд Дж. Л. Супрамолекулярная химия: В 2 т. Т. 1. – Москва: ИКЦ “Академкнига”, 2007. – 480 с.
4. Shao S.-C., You Z.-L., Zhang S.-P. et al. Ng Bis[-3,5-bis(2-pyridyl)-4-(4-isopropylphenyl)-4H-1,2,4-triazole] disilver (I) diperchlorate acetonitrile solvate // Acta Cryst. E. – 2005. – **61**, No 2. – P. 265–267.
5. Shao S.-C., Zhu D.-R., Zhu X.-H. et al. [4-(4-Methylphenyl)-3,5-bis(2-pyridyl)-4H-1,2,4-triazole]bis(triphenyl-phosphine)silver(I) perchlorate // Acta Cryst. C. – 1999. – **55**, No 9. – P. 1412–1413.
6. Органикум. – Москва: Мир, 1992. – Т. 2. – 474 с.
7. Sheldrick G. M. SADABS: Program for scaling and correction of area detector data. – Göttingen: University of Göttingen, 1996.
8. Carruthers J. R., Watkin D. J. A weighting scheme for least-squares structure refinement // Acta Crystallogr. A. – 1979. – **35**, No 3. – P. 698–699.
9. Хоменко Д. Н., Дорощук Р. А., Лампека Р. Д. Синтез и строение координационных соединений палладия с этиловым эфиром 5-(2-пиридил)-1,2,4-триазол- $\alpha$ -илуксусной кислоты // Укр. хим. журн. – 2009. – **75**. – С. 30–34.

Київський національний університет  
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 20.03.2013

**Д. Н. Хоменко, Р. А. Дорощук, Р. Д. Лампека**

**ЯМР спектроскопическое и рентгеноструктурное исследование координационных соединений серебра (I) с производными 3-(2-пиридил)-1,2,4-триазола**

*Синтезированы два новых комплекса на основе этилового эстера ( $\text{HL}^1$ ) и амида ( $\text{HL}^2$ ) 3-(2-пиридил)-1,2,4-триазолилуксусной кислоты. Молекулярное и кристаллическое строение соединения  $\text{Ag}(\text{HL}^2)_2\text{NO}_3$  определены методом РСА. Серебро в данном соединении имеет нехарактерное координационное окружение — искривленный плоский квадрат. Лиганды*

координированы через пиридиновый азот, а также N<sup>2</sup> и N<sup>4</sup> триазола. Таким образом, HL<sup>2</sup> образует два разных хелатных цикла. Интересной особенностью кристаллической структуры Ag(HL<sup>2</sup>)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> является незначительное расстояние (0,32 нм) между молекулярными слоями. Это может быть результатом значительных π-стекинговых взаимодействий между соседними частицами [Ag(HL<sup>2</sup>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. По данным ЯМР-спектров, записанных в ДМСО, сделаны выводы о возможной структуре полученных комплексов в растворе.

**D. M. Khomenko, R. O. Doroschuk, R. D. Lampeka**

### **NMR-spectroscopic and X-ray studies of Ag(I) complexes with 3-(2-pyridyl)-1,2,4-triazole derivatives**

*Two new argentum(I) complexes with 3-(2-pyridyl)-1,2,4-triazoleylacetic acid ethyl ether (HL<sup>1</sup>) and amide (HL<sup>2</sup>) have been synthesized. Ag(HL<sup>2</sup>)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> was characterized by single crystal X-ray diffraction. In this compound, argentum has an indistinctive distorted square planar N<sub>4</sub> coordination sphere. Ligands are coordinated through nitrogen of pyridyl moiety and N<sup>2</sup> or N<sup>4</sup> of triazole. So HL<sup>2</sup> forms two different N, N bidentate chelates. As an interesting peculiarity of the crystal structure Ag(HL<sup>2</sup>)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>, one should note the small distance (0.32 nm) between molecular layers. It could be a result of the strong π-stacking interaction between neighbor [Ag(HL<sup>2</sup>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> parts. Probable structures of the obtained compounds in a DMSO solution are proposed by means of NMR-spectroscopy.*