



003466535

На правах рукописи

*Лидер*

ЛИДЕР Елизавета Викторовна

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ИССЛЕДОВАНИЕ  
КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ Co(II), Ni(II) И Cu(II)  
С ПРОИЗВОДНЫМИ 1,2,3-ТРИАЗОЛА, 1,2,4-ТРИАЗОЛА  
И ПИРАЗОЛА**

02.00.01 – неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

09 АПР 2009

Новосибирск – 2009

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН

**Научный руководитель:**

доктор химических наук, профессор  
Лавренова Людмила Георгиевна

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук Соколов Максим Наильевич  
Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии  
им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН

кандидат химических наук Фурсова Елена Юрьевна  
Учреждение Российской академии наук Институт «Международный  
томографический центр» Сибирского отделения РАН

**Ведущая организация:**


Новосибирский государственный университет

Защита состоится «22» апреля 2009 г. в 10.00  
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01  
в Учреждении Российской академии наук Институте неорганической  
химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН  
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке  
Учреждения Российской академии наук Институте неорганической химии  
им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН

Автореферат разослан «20» марта 2009 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
доктор физико-математических наук

 В.А. Надолинный

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Синтез представительных рядов комплексов переходных металлов с органическими лигандами, исследование их структуры и физико-химических свойств способствуют развитию фундаментальных основ химии координационных соединений (КС). Одним из перспективных классов лигандов являются полиазотсодержащие гетероциклы, в частности, производные пиразола, 1,2,3- и 1,2,4-триазолов. Их строение – наличие нескольких атомов азота в цикле – определяет разнообразие способов координации к металлу. Это позволяет синтезировать комплексы с различным строением и свойствами. Так, производные 1,2,4-триазола координируются к металлу преимущественно по бидентатно-мостиковому типу. Вследствие этого в комплексах проявляются интересные магнитные свойства – спиновый переход (изменение спиновой мультиплетности под воздействием внешних условий), ферро- и антиферромагнитные обменные взаимодействия между парамагнитными ионами металла.

Важной задачей является поиск биологически активных веществ. Выбранные для синтеза комплексных соединений классы лигандов – 1,2,3-триазолы, 1,2,4-триазолы и пиразолы, – обладают биологической активностью широкого спектра действия.

Целенаправленный синтез и исследование рядов комплексов, обладающих нетривиальными магнитными свойствами, а также биологической активностью, является актуальной задачей современной координационной химии.

**Цель исследования.** Целью настоящей работы является синтез новых комплексных соединений кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с полиазотсодержащими гетероциклическими лигандами – производными пиразола, 1,2,3- и 1,2,4-триазолов – потенциально способными к различным способам координации, что приводит к образованию комплексов различной топологии и размерности.

Изучение свойств комплексов с помощью различных физико-химических методов с целью выявления закономерностей в рамках последовательности состав–строение–свойства.

**Научная новизна работы.** В процессе исследования разработаны методики синтеза 68 новых фаз комплексов переходных металлов с производными пиразола, 1,2,3- и 1,2,4-триазолов. Соединения изучены с помощью методов рентгеноструктурного (РСА) и рентгенофазового (РФА) анализов, электронной (спектры диффузного отражения (СДО)) и ИК-спектроскопии, электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), термогравиметрии (ТГ), статической магнитной восприимчивости (СМВ) в диапазоне температур 2–300 К и циклической вольтамперометрии

**(ЦВА).** Для 46 фаз выбраны условия кристаллизации и выращены монокристаллы, пригодные для РСА. Найдены различные типы молекулярных и кристаллических структур. Получено первое соединение бромид меди(II) с бис(бензотриазол-1-ил)метаном, имеющее слоистое строение, и нитрата меди(II) с этим же лигандом, имеющее каркасное строение. В большинстве комплексов Co(II), Ni(II) и Cu(II) обнаружены антиферромагнитные обменные взаимодействия между парамагнитными ионами, в трех КС наблюдаются обменные взаимодействия ферромагнитного характера. Электрохимическое исследование комплексов меди(II) с производными бис(пиразол-1-ил)метана показало, что данные соединения обладают антиоксидантными свойствами.

**Практическая значимость** работы заключается в разработке методов синтеза представительного ряда новых комплексов с полиазотсодержащими гетероциклами, производными бис(пиразол-1-ил)метана, 1,2,3- и 1,2,4-триазолов. Предложенные методики синтеза имеют общий характер и могут быть использованы другими исследователями, работающими в области химического дизайна молекулярных магнетиков и биомиметических соединений. Результаты рентгеноструктурного исследования новых комплексов вошли в базу Кембриджского банка структурных данных. Исследование хлоридов и перхлоратов меди(II) с бис(3,5-диметил-4-бромопиразол-1-ил)- и бис(3,5-диметил-4-иодопиразол-1-ил)метанами показало, что данные комплексы могут быть использованы в качестве биомиметиков природного антиоксиданта супероксиддисмутазы (SOD).

**На защиту выносятся:**

- методики синтеза новых комплексных соединений переходных металлов с производными 1,2,3- и 1,2,4-триазолов, бис(пиразол-1-ил) и бис(пиразол-4-ил)метанов;
- выводы о строении координационного узла и структуре КС, сделанные на основании данных физико-химического исследования;
- данные магнетохимического исследования комплексов Co(II), Ni(II) и Cu(II) с производными пиразола, 1,2,3- и 1,2,4-триазолов;
- данные о биологической активности комплексов меди(II) с 4-галогенозамещенными производными бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)метана.

**Личный вклад соискателя.** Весь объем экспериментальных исследований по разработке методик синтеза новых соединений, их идентификации, получению монокристаллов, подготовке экспериментальных образцов для физико-химических измерений выполнен лично соискателем. Обсуждение результатов исследования методами РСА, РФА, СДО, ИК- и ЭПР-спектроскопии, термического анализа, магнетохимии, ЦВА

и написание научных статей проведено совместно с соавторами работы и научным руководителем.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались на 12 конференциях: на Международных научных студенческих конференциях (Новосибирск, 2004, 2005, 2006), XIV Конкурсе-конференции имени академика А.В. Николаева (Новосибирск, 2004), XXII и XXIII Международных Чугаевских конференциях по координационной химии (Кишинев, 2005; Одесса, 2007), V школе-семинаре по химии (Звенигород, 2005), Всероссийских научно-практических конференциях студентов и аспирантов (Томск, 2006, 2007), III и IV Международных конференциях «Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики» (Иваново, 2006; Екатеринбург, 2008) и конкурсе-конференции молодых ученых ИНХ СО РАН (Новосибирск, 2007).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 6 статей в отечественных (5) и международных (1) научных журналах и тезисы 12 докладов в материалах конференций.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 208 страницах, содержит 100 рисунков, 5 схем и 25 таблиц. Список литературы включает 200 наименований.

Работа проводилась по плану научно-исследовательских работ ИНХ СО РАН им. А.В. Николаева. Исследование поддерживалось стипендией имени академика А.В. Николаева.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

**Во введении** обоснована актуальность проводимой работы и выбора объектов исследования, определена цель работы, научная новизна, охарактеризована практическая значимость и сформулированы положения, выносимые на защиту.

**В литературном обзоре** рассмотрены имеющиеся данные по синтезу и изучению комплексов переходных металлов (в основном *3d*-металлов) с производными пиразола, бензотриазола и 1,2,4-триазола. Обзор литературы завершается постановкой задачи исследования.

**В экспериментальной части** приведены методики синтеза новых соединений и описаны физико-химические методы, использовавшиеся для их исследования.

**В обсуждении результатов** материал диссертации разделен на три части, в которых обсуждаются условия синтеза, строение и свойства полученных соединений, а также их физико-химическое исследование. Каждая часть посвящена комплексам с определенным классом лигандов.

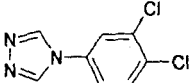
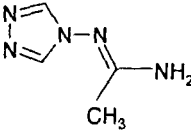
**Комплексы Co(II), Ni(II) и Cu(II)  
с 4-замещенными производными 1,2,4-триазола**

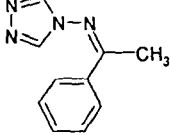
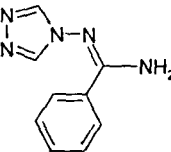
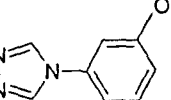
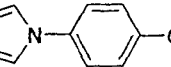
Комплексные соединения переходных металлов с 1,2,4-триазолами, имеющими объемные заместители в положении 4, синтезировали по реакции между солями Co(II), Ni(II) или Cu(II) с органическими лигандами. Реакции комплексообразования проводили в различных органических или водно-органических растворителях при нагревании. Мольные соотношения металл:лиганд (M:L) варьировали от 1:4 до 2:1, концентрация солей металлов в растворах в различных синтезах изменялась в пределах 0,05–0,1 моль/л. В большинстве случаев осадки комплексов выделялись после удаления избытка растворителя и охлаждения растворов. Осадки отфильтровывали, тщательно промывали соответствующим растворителем и высушивали на воздухе. Выход соединений в различных синтезах составлял от 50% до 90%. Формулы 1,2,4-триазолов, состав синтезированных соединений и методы их исследования приведены в табл. 1.

Все поликристаллические фазы синтезированных КС с производными 1,2,4-триазола охарактеризованы с помощью методов элементного анализа (ЭА), СДО и ИК-спектроскопии.

Т а б л и ц а 1

**Формулы 4-замещенных 1,2,4-триазолов,  
состав полученных соединений и методы их исследования**

Лиганд	Комплексы	Методы исследования
 $L^1 = 4\text{-}(3,4\text{-дихлорфенил})\text{-}1,2,4\text{-триазол}$	$[Co_3(L^1)_{10}(H_2O)_2](NO_3)_6$	РФА, СМВ
	$[Ni_3(L^1)_{10}(H_2O)_2](NO_3)_6$	РФА, СМВ
	$[Ni_3(L^1)_6(H_2O)_6]Cl_6$	РФА, СМВ
	$[Ni_3(L^1)_6(H_2O)_6]Br_6$	РФА, СМВ
	$[Cu_5(L^1)_{16}(H_2O)_2](NO_3)_{10} \cdot 2H_2O$	РФА, СМВ, ТГА
 $L^2 = 4\text{-}(1\text{-амино-1-этилиден)амино-}1,2,4\text{-триазол}$	$[Co_3(L^2)_6(H_2O)_6](NO_3)_6$	РФА, СМВ
	$[Co_3(L^2)_6(H_2O)_6]Cl_6$	РФА, СМВ
	$[Co_3(L^2)_6(H_2O)_6](ClO_4)_6 \cdot 6H_2O$	РФА, ТГА
	$[Ni_3(L^2)_6(H_2O)_6](NO_3)_6$	РФА, СМВ
	$[Ni_3(L^2)_6(H_2O)_6]Cl_6$	РФА, СМВ
	$[Ni_3(L^2)_6(H_2O)_6](ClO_4)_6 \cdot 6H_2O$	РФА, ТГА
	$[Cu(L^2)_2(H_2O)_2](NO_3)_2$	РФА, СМВ
$[Cu(L^2)_2(H_2O)_2]Cl_2$	РФА, СМВ	

 $L^3 = N\text{-}[1\text{-фенилэтилиден-}N\text{-}(4H\text{-}1,2,4\text{-триазол-}4\text{-ил)амин}$		
	$[\text{Co}_3(L^3)_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	РФА, ТГА
	$[\text{Ni}_3(L^3)_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_6$	РСА, РФА, СМВ
	$[\text{Ni}_3(L^3)_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$	РФА, СМВ
 $L^4 = N'\text{-}(4H\text{-}1,2,4\text{-триазол-}4\text{-ил)бензамидин}$	$[\text{Co}_3(L^4)_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	РФА, ТГА
	$[\text{Co}_3(L^4)_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$	РФА
	$[\text{Co}_3(L^4)_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	РСА, РФА, ТГА
	$[\text{Ni}_3(L^4)_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	РФА, СМВ, ТГА
	$[\text{Ni}_3(L^4)_6(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_6$	РФА
	$[\text{Ni}_3(L^4)_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	РСА, РФА, ТГА
	$[\text{Cu}(L^4)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$	РФА, СМВ
	$[\text{Cu}(L^4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$	РФА, СМВ
 $L^5 = 4\text{-}(3\text{-гидроксифенил-}1,2,4\text{-триазол}$	$[\text{Co}_3(L^5)_6(\text{H}_2\text{O})_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})](\text{NO}_3)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	РСА, РФА, СМВ, ТГА
	$[\text{Co}_3(L^5)_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	РСА, РФА, ТГА
	$[\text{Ni}_3(L^5)_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	РФА, СМВ, ТГА
	$[\text{Ni}_3(L^5)_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	РСА, РФА, ТГА
	$[\text{Cu}_3(L^5)_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_6$	РФА
 $L^6 = 4\text{-}(4\text{-гидроксифенил-}1,2,4\text{-триазол}$	$[\text{Co}_3(L^6)_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	РФА, СМВ, ТГА
	$[\text{Co}_3(L^6)_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	РСА, РФА, ТГА
	$[\text{Ni}_3(L^6)_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	РФА, ТГА
	$[\text{Ni}_3(L^6)_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	РФА, ТГА
	$[\text{Ni}_3(L^6)_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	РФА, ТГА
	$[\text{Cu}_6(\mu\text{-Cl})(\text{OH})_2(\mu\text{-}L^6)_6\text{Cl}_9(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	РСА, РФА, СМВ, ТГА
	$[\text{Cu}_3(L^6)_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	РСА, РФА, ТГА

Анализ ИК-спектров 1,2,4-триазолов и комплексов (валентно-деформационных и торсионных колебаний кольца триазола,  $\nu(\text{OH})$  и  $\delta(\text{OH})$  и валентных колебаний  $\text{M-N}$ ,  $\text{M-O}$  и  $\text{M-Cl}$ ) позволяет сделать вывод о координации лиганда атомами азота  $\text{N}(1)$ ,  $\text{N}(2)$  цикла 1,2,4-триазола, отсутствии координации заместителей и присутствии молекул координированной и кристаллизационной воды в комплексах. Положение полос валентных колебаний нитрат- и перхлорат-ионов указывает на их внешнесферное положение. Число и положение полос в СДО позволяет сделать вывод об искаженно-октаэдрическом строении координационных узлов во всех соединениях.

Показано, что введение объемных заместителей в положение 4 триазольного цикла не влияет на способ координации 1,2,4-триазолов, но влияет на состав соединений и их магнитные свойства. По данным РСА большинство комплексов Co(II), Ni(II) и Cu(II) с производными 1,2,4-триазола имеют трехъядерное строение, комплексы  $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{A}_2$  ( $\text{L}=\text{L}^2, \text{L}^4$ ;  $\text{A} = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-$ ) – полиядерное. Координационное окружение центральных ионов металлов в трехъядерных комплексах одинаково, его составляют шесть атомов азота шести молекул лигандов. Состав координационных узлов концевых атомов металлов различен. В комплексах  $[\text{M}_3(\text{L}^1)_{10}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_6$  ( $\text{M}=\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ ) узлы концевых ионов металла дополняются до октаэдрических двумя монодентатно координированными атомами N молекул  $\text{L}^1$  и одним атомом кислорода молекулы воды (узел  $\text{MN}_3\text{O}$ , тип 3 на схеме 1). В комплексе  $[\text{Ni}_3(\text{L}^4)_8(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_6$  узел дополняется одним атомом N монодентатно координированной молекулы  $\text{L}^4$  и двумя атомами кислорода молекул воды (узел  $\text{MN}_4\text{O}_2$ , тип 2 на схеме 1). Во всех остальных трехъядерных КС узлы концевых ионов металлов дополняется до октаэдрических тремя атомами кислорода молекул воды (узел  $\text{MN}_3\text{O}_3$ , тип 1 на схеме 1). В полиядерных комплексах Cu(II) состав координационного узла –  $\text{CuN}_4\text{O}_2$ , который формируется четырьмя атомами азота двух бидентатно-мостиковых молекул лигандов и двумя атомами кислорода молекул воды.

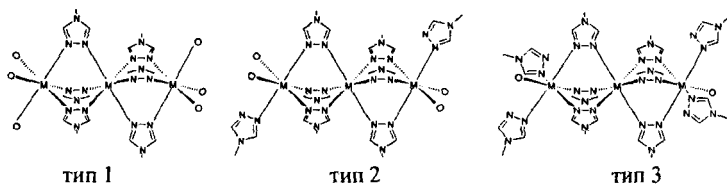
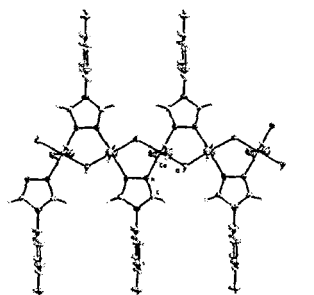
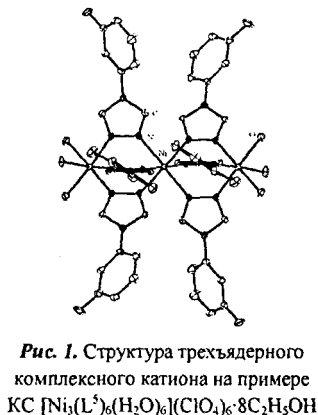


Схема 1. Три типа катионов в трехъядерных соединениях 3d-металлов с 4-замещенными производными 1,2,4-триазола





Получены структурные данные для ряда трехъядерных (рис. 1) и полиядерного (рис. 2) соединений. Впервые для производных 1,2,4-триазола получен и структурно охарактеризован комплекс, который имеет шестиъядерное строение и состоит из двух треугольных фрагментов, связанных между собой ионом  $\mu_6\text{-Cl}^-$  –  $[\text{Cu}_6(\mu_6\text{-Cl})(\text{OH})_2(\mu\text{-L}^6)_6\text{Cl}_9(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (рис. 3). Расстояния  $\text{Cu}\text{--}\text{Cl}$  (2,8397(3) Å) удлинены, поскольку  $\mu_6\text{-Cl}^-$  является единственным связующим звеном между двумя треугольниками, все контакты одинаковы по симметрии.

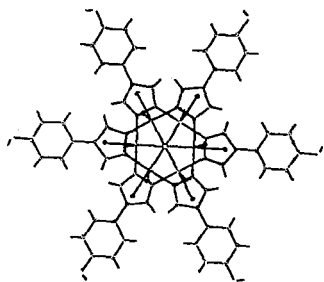


Рис. 3. Структура молекулы  $[\text{Cu}_6(\mu_6\text{-Cl})(\text{OH})_2(\mu\text{-L}^6)_6\text{Cl}_9(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , вид вдоль оси  $\bar{3}$

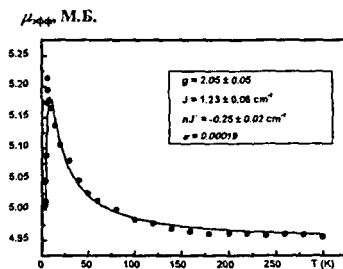


Рис. 4. Зависимость  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для  $[\text{Ni}_3(\text{L}^1)_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$

Исследование магнитных свойств в интервале температур 2–300 К показало, что для большинства комплексов кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с производными 1,2,4-триазола, содержащими объемный заместитель в положении 4, характерны антиферромагнитные обменные взаимодействия между парамагнитными ионами. В комплексах хлорида и бромиды никеля(II) с 4-(3,4-дихлорфенил)-1,2,4-триазолом состава  $[\text{Ni}_3(\text{L}^1)_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Hal}_6$  обнаружены ферромагнитные обменные взаимодействия (рис. 4).

### Комплексы $\text{Cu(II)}$ с производными 1,2,3-триазола

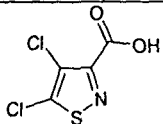
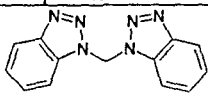
Интерес к комплексам меди(II) с производными бензотриазола, в частности, бензотриазол-1-иламиду 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты ( $\text{L}^7$ ) и бис(бензотриазол-1-ил)метану ( $\text{L}^8$ ), вызван активно исследуемой в настоящее время биологической активностью этих лигандов. Такие соединения способны усиливать действие пиретроидного инсектицида в отношении колорадского жука<sup>1</sup>. Проявляемый эффект достаточно

<sup>1</sup> Поткин В.И., Быховец А.И., Кабердин Р.В., Гончарук В.М., Нечай Н.И., Золотарь Р.М. Инсектицидная композиция // заявка на патент РФ № а20051101 от 15.11.2005. Опубликовано 30.08.2007. Официальный бюллетень №4(57). С. 5. Положительное решение на выдачу патента РФ от 12.09.2008 г.

высок и можно ожидать его улучшения при переходе от органических соединений к их комплексам с 3d-металлами. Особенно перспективными в этом направлении являются комплексы меди(II). Формулы лигандов, состав полученных соединений и методы их исследования представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Формулы лигандов, состав полученных соединений  
и методы их исследования**

Лиганд	Комплексы	Методы исследования
 $HL^{7}$ = 4,5-дихлоримидазол-3-карбоновая кислота	$Cu(L^{7})(H_2O)Cl \cdot 0,5H_2O$	ЭА, РСА, РФА
	$Cu(L^{7})_2(H_2O)$	ЭА, РФА
	$Cu(L^{7})(BtaH)(H_2O)_2(NO_3)$	РСА
 $L^8$ = бис(бензотриазол-1-ил)метан	$[Cu(L^8)(NO_3)_2]_n$	ЭА, РСА, РФА, ИК, СМВ
	$[Cu_2(L^8)_2Br_4]_n$	
	$[Cu_3(L^8)_4(H_2O)_8](ClO_4)_6$	
	$[Cu_3(L^8)_4(H_2O)_8](BF_4)_6$	

При взаимодействии этанольных растворов солей меди(II) с  $L^7$  происходил гидролиз лиганда, в результате которого в растворе образовывались бензотриазол ( $BtaH$ ) и 4,5-дихлоримидазол-3-карбоновая кислота ( $HL^{7}$ ). Дальнейшая реакция продуктов гидролиза с хлоридом и нитратом  $Cu(II)$  приводила к выделению монокристаллов комплексов состава  $Cu(L^{7})(H_2O)Cl \cdot 0,5H_2O$  и  $Cu(L^{7})(BtaH)(H_2O)_2(NO_3)$  (рис. 5).

Получить поликристаллические фазы, соответствующие монокристалльным, при взаимодействии солей меди(II) с  $L^7$  не удалось, поскольку

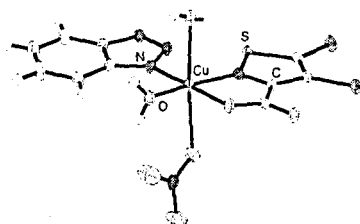


Рис. 5. Строение комплекса  $Cu(L^{7})(BtaH)(H_2O)_2(NO_3)$

в результате реакции выпадали смеси комплексов различного состава. Поэтому для получения поликристаллической фазы хлорида меди(II) с  $L^7$ , соответствующей монокристаллам  $Cu(L^{7})(H_2O)Cl \cdot 0,5H_2O$ , был проведен встречный синтез с использованием 4,5-дихлоримидазол-3-карбоновой кислоты при соотношениях  $Cu:L^7$  от 1:2 до 2:1.

Комплексы с бис(бензотриазол-1-ил)метаном были получены путем взаимодействия этанольных растворов соответствующих солей меди(II) и лиганда. Концентрации солей меди(II) варьировали в пределах 0,05–0,1 моль/л, соотношения Cu:L – в пределах от 1:1 до 2:1. Для всех синтезированных соединений были подобраны условия кристаллизации и методом РСА установлено их строение.

Структуры полученных КС имеют различное строение и размерность:

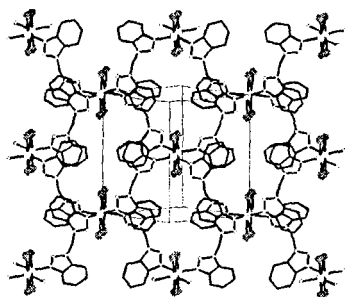


Рис. 6. Строение слоя в комплексе  $[Cu_2(L^8)_2Br_4]_n$

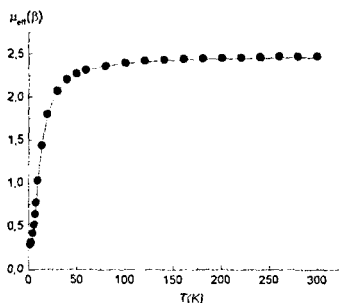


Рис. 7. Зависимости  $\mu_{эфф}(T)$  и  $\chi(T)$  (вставка) для комплекса  $[Cu_2(L^8)_2Br_4]_n$

комплексы бромидов, перхлоратов и тетрафторборатов меди(II) с  $L^8$  – слоистое (рис. 6), а КС нитрата меди(II) с этим же лигандом – каркасное строение. Такие структуры для комплексов с производными бис(бензотриазол-1-ил)метана получены впервые, в литературе имеются сведения лишь о соединениях металлов с данными лигандами цепочно-полимерного строения.

Для всех комплексов с  $L^8$  были изучены магнитные свойства. Характер зависимостей  $\mu_{эфф}(T)$  для КС бромидов и нитрата меди(II) указывает на присутствие антиферромагнитных обменных взаимодействий между ионами Cu(II) (рис. 7). Слои в КС перхлората и тетрафторбората меди(II) с бис(бензотриазол-1-ил)метаном образованы за счет мостиковой функции лиганда, вследствие чего расстояния между ионами меди в этих КС достаточно велики, и обменные взаимодействия между парамагнитными центрами отсутствуют.

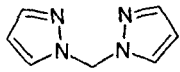
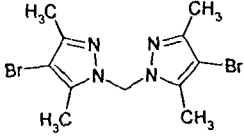
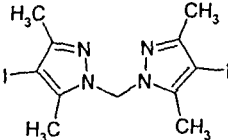
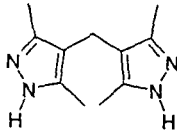
### Комплексы Co(II), Ni(II) и Cu(II) с производными бис(пиразол-1-ил)- и бис(пиразол-4-ил)метанов

Комплексы кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с производными пиразола выделяли из этанола или смешанных растворителей (этанол–ацетон 1:3), содержащих соответствующие соли металлов и лиганды при варьировании соотношений M:L от 1:1 до 4:1. Все полученные соединения были охарактеризованы с помощью элементного анализа. Формулы

лигандов, состав комплексов и методы их исследования приведены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

**Формулы лигандов, состав полученных соединений  
и методы их исследования**

Лиганд	Комплексы	Методы исследования
 $L^9$ = бис(пиразол-1-ил)метан	$[Cu(L^9)Br_2]_n$	ИК, СДО, СМВ
 $L^{10}$ = бис(3,5-диметил-4-бромопиразол-1-ил)метан	$Cu_2(L^{10})_2Cl_4$	РСА, ИК, ЦВА
	$Cu(L^{10})(NO_3)_2$	РСА, РФА, ИК
	$Cu(L^{10})_2(BF_4)_2 \cdot 1.5(CH_3)_2CO$	РСА, РФА, ИК, ТГА
	$[Cu(L^{10})_2(H_2O)](ClO_4)_2 \cdot (CH_3)_2CO$	РФА, ИК, ЦВА, ТГА
	$[Cu(L^{10})_2(H_2O)](ReO_4)_2 \cdot (CH_3)_2CO$	РФА, ИК, ТГА
	$Co(L^{10})Cl_2$	РСА, ИК, СДО
 $L^{11}$ = бис(3,5-диметил-4-иодопиразол-1-ил)метан	$Ni(L^{10})_2Cl_2 \cdot H_2O$	РФА
	$Cu(L^{11})(NO_3)_2$	РСА, РФА
	$Cu(L^{11})Cl_2$	РСА, СМВ, ЦВА
	$[Cu(L^{11})_2](BF_4)_2 \cdot (CH_3)_2CO$	РСА, РФА, ИК, ЭПР, ТГА
	$[Cu(L^{11})_2(H_2O)](ClO_4)_2 \cdot (CH_3)_2CO$	РСА, РФА, ИК, ЭПР, ЦВА, ТГА
	$[Cu(L^{11})_2(H_2O)](ReO_4)_2 \cdot (CH_3)_2CO$	ИК, РФА, ЭПР, ТГА
	$Co(L^{11})Cl_2$	РСА, СДО
	$[Co(L^{11})_2(H_2O)_2](ClO_4)_2 \cdot (CH_3)_2CO$	СДО, ТГА
	$[Co(L^{11})_2(ReO_4)_2] \cdot (CH_3)_2CO$	СДО, ТГА
	$[Ni(L^{11})_2(H_2O)](ClO_4)_2$	РСА
 $L^{13}$ = бис(3,5-диметилпиразол-4-ил)метан	$Cu_2(L^{13})_2(H_2O)_2(NO_3)_4 \cdot 2C_2H_5OH$	РСА
	$Cu_2(L^{13})_2(H_2O)Cl_4$	ИК
	$[Cu(L^{13})_2(H_2O)_2](ClO_4)_2$	ИК
	$[Co(L^{13})_2(NO_3)_2]_n$	РСА, ИК, СДО, СМВ
	$[Co_2(L^{13})_2Cl_4]_n$	СДО, СМВ
	$\{[Co(L^{13})_2](ClO_4)_2\}_n$	ИК, СДО
	$Ni_2(L^{13})_2(H_2O)_2(NO_3)_4$	ИК
$[Ni_2(L^{13})_2Cl_4]_n$	РСА, ИК	

Изучение зависимости эффективного магнитного момента от температуры для комплекса  $[Cu(L^9)Br_2]_n$  показало, что при понижении температуры величина  $\mu_{\text{эфф}}$  возрастает (рис. 8а), что свидетельствует о доминирующих ферромагнитных взаимодействиях. При 14 К кривая зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  достигает максимума (1,93 М.Б.); далее значения  $\mu_{\text{эфф}}$  убывают

вследствие проявления более слабых межмолекулярных взаимодействий антиферромагнитного типа. Ниже 4,5 К величина  $\sigma$  зависит от приложенного магнитного поля, спонтанная намагниченность при 2 К составляет  $170 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{моль}$  (рис. 8б). При перемангничивании зарегистрирован гистерезис с шириной петли 600 Э. Полученные данные свидетельствуют о том, что при низких температурах комплекс претерпевает магнитное фазовое превращение. Измерение намагниченности в малом магнитном поле ( $2 \pm 1 \text{ Э}$ ) показало, что температура упорядочения равна 3,12 К

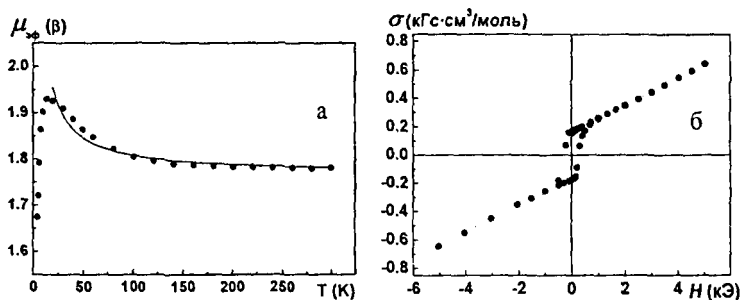


Рис. 8. Зависимость  $\mu_{sp}(T)$  в парамагнитной области (а) и кривая намагничивания (б) комплекса  $[\text{Cu}(\text{L}^9)\text{Br}_2]_n$

Для галогензамещенных производных бис(пиразол-1-ил)метана были получены комплексы, имеющие моно-, би- и трехъядерное строение (рис. 9).

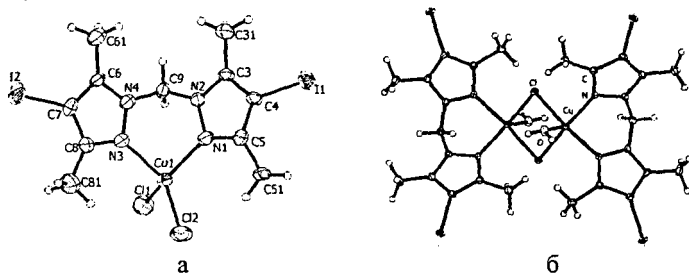


Рис. 9. Структуры комплексов  $\text{Cu}(\text{L}^{11})\text{Cl}_2$  (а) и  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-Cl})_2(\text{L}^{11})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  (б)

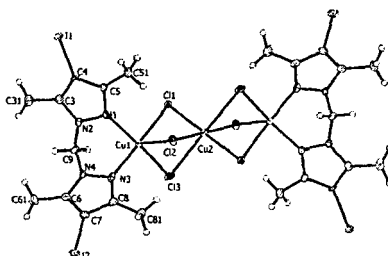


Рис. 9. (в) Структура комплекса  $[Cu_3(\mu_2-Cl)_6(L^{12})_2](CH_3)_2CO$

Координационные соединения меди(II) с производными бис(пиразол-1-ил)метана могут обладать антиоксидантной активностью, в частности, подобно медьсодержащей супероксиддисмутазе они катализируют процесс превращения токсического супероксидрадикала  $O_2^{\cdot-}$  в молекулярный кислород и пероксид водорода<sup>2</sup>. Антиоксидантная активность проявляется при условии, что равновесные окислительно-восстановительные потенциалы системы  $E-Cu(II)/E^--Cu(I)$  располагаются в диапазоне  $-0,16 \text{ В} < E^0 < 0,89 \text{ В}$ .

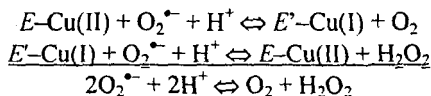


Схема 2. Уравнения реакций разложения супероксидрадикала  $O_2^{\cdot-}$  с помощью комплексов меди(II).

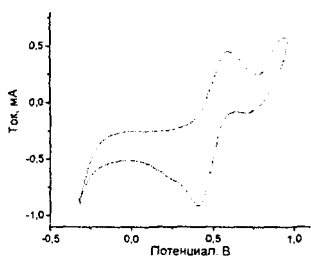


Рис. 10. ЦВА-грамма комплекса  $Cu_2(L^{10})_2Cl_4$

Методом циклической вольтамперометрии изучена электрохимическая активность КС хлоридов и перхлоратов меди(II) с  $L^{10}$  и  $L^{11}$ . Для исследуемых комплексов в интервале потенциалов  $-0,15 \text{ В} < E^0 < 0,70 \text{ В}$  обнаружены пики, которые отвечают нескольким окислительно-восстановительным процессам, отличающимся от таковых для растворов солей меди (рис. 10). Таким образом, исследуемые соединения могут проявлять антиоксидантную активность.

<sup>2</sup> Schepetkin I., Potapov A., Khlebnikov A. et al. Decomposition of reactive oxygen species by copper(II) bis(1-pyrazolyl)methane complexes // J. Biol. Inorg Chem. – 2006. – V. 11, №4. – P. 499-513.

В процессе синтеза комплексов металлов с бис(1-ацетил-3,5-диметилпиразол-4-ил)метаном ( $L^{12}$ ) происходит гидролиз лиганда, в результате чего образуются комплексы с продуктом гидролиза – бис(3,5-диметилпиразол-4-ил)метаном ( $L^{13}$ ). Полученные данные РСА показали, что полимерное строение соединений достигается с помощью мостиковой функции как молекул  $L^{13}$ , так и хлорид-ионов (рис. 11).

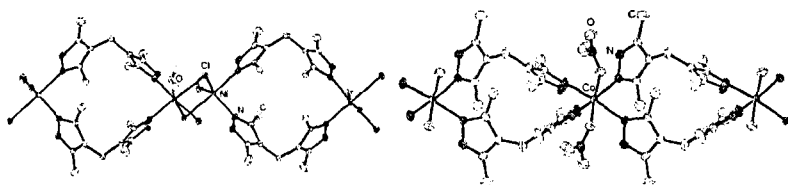


Рис. 11. Различные типы цепочечных полимеров в структуре комплексов с бис(3,5-диметилпиразол-4-ил)метаном на примере КС  $[Ni_2(L^{13})_2(H_2O)Cl_4]_n$  и  $[Co(L^{13})_2(NO_3)_2]_n$

Изучение магнитных свойств комплексов с производными пиразола ( $L^{10}$  и  $L^{13}$ ) показало, что в данных КС наблюдаются обменные взаимодействия антиферромагнитного характера между парамагнитными ионами (рис. 12).

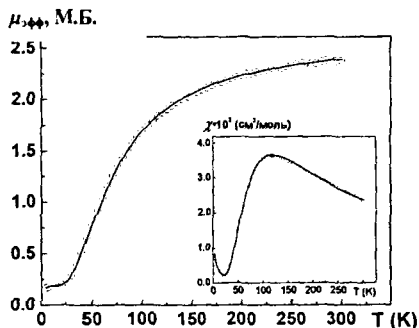


Рис. 12. Температурные зависимости  $\mu_{эф}$  и  $\chi$  (вставка) комплекса  $Cu_2(L^{10})_2Cl_4$

## ВЫВОДЫ

1. Разработаны методики синтеза 68 новых комплексных соединений кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с полиазотсодержащими гетероциклическими лигандами, производными 1,2,3-триазола, 1,2,4-триазола и пиразола. С помощью данных РФА, РСА, электронной, ЭПР и ИК-спектроскопии, термогравиметрии определены способ координации лигандов, состав координационного узла и строение координационного полиэдра.

2. Для 46 комплексных соединений найдены условия кристаллизации, выращены монокристаллы и определены молекулярные и кристаллические структуры. Получены комплексы с островной, цепочечной, слоистой и каркасной структурой. Впервые с бис(бензотриазол-1-ил)метаном получены соединения слоистого и каркасного строения, а для 1,2,4-триазолов – шестиядерный комплекс  $[\text{Cu}_6(\mu_6\text{-Cl})(\text{OH})_2(\mu\text{-L}^6)_6\text{Cl}_9(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , состоящий из двух треугольных фрагментов, связанных между собой ионом  $\mu_6\text{-Cl}^-$ .
3. Установлено, что 4-замещенные производные 1,2,4-триазола; бис(бензотриазол-1-ил)- и бис(пиразол-4-ил)метаны координируются к металлу по бидентатно-мостиковому типу с образованием би-, три-, олиго- и полиядерных соединений. Производные бис(пиразол-1-ил)метана присоединяются к М(II) как бидентатно-циклические лиганды с образованием преимущественно моноядерных соединений. Вместе с тем, ряд комплексов с данными лигандами также имеет полиядерное строение, которое обусловлено мостиковой функцией хлорид-, бромид- или нитрат-ионов.
4. Магнетохимическое изучение в диапазоне температур 2–300 К показало, что в большинстве соединений наблюдаются обменные взаимодействия антиферромагнитного, а в ряде случаев – ферромагнитного характера. Комплекс бромида меди(II) с бис(пиразол-1-ил)метаном состава  $[\text{Cu}(\text{L}^9)\text{Br}_2]_n$  при  $T=3,12$  К претерпевает магнитное фазовое превращение.
5. Методом ЦВА изучены соединения хлоридов и перхлоратов меди(II) с бис(3,5-диметил-4-бромопиразол-1-ил)- и бис(3,5-диметил-4-иодопиразол-1-ил)метанами. Сделан вывод о возможности использования данных комплексов в качестве биомиметиков природного антиоксиданта супероксиддисмутазы.

#### Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Вировец А.В., Лидер Е.В., Елохина В.Н., Бушуев М.Б., Лавренова Л.Г. Кристаллическая структура и квантово-химическое исследование 4-(3,4-дихлорфенил)-1,2,4-триазола // Журн. структур. химии.– 2005. – Т. 46, №2. – С. 366-370.
2. Лидер Е.В., Елохина В.Н., Лавренова Л.Г., Шведенков Ю.Г., Шелудякова Л.А., Пересыпкина Е.В. Координационные соединения кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с 4-(3,4-дихлорфенил)-1,2,4-триазолом // Коорд. химия. – 2007. – Т. 33, №1. – С. 39-46.
3. Лидер Е.В., Потапов А.С., Пересыпкина Е.В., Смоленцев А.И., Икорский В.Н., Хлебников А.И., Лавренова Л.Г. Синтез и структура ком-



- плекса бромида меди(II) с бис(бензотриазол-1-ил)метаном // Журн. структур. химии. – 2007. – Т. 48, №3. – С. 543-547.
4. Lider E.V., Peresyupkina E.V., Smolentsev A.I., Elokhina V.N., Yaroshenko T.I., Virovets A.V., Ikorskii V.N., Lavrenova L.G. Unusual Coordination of Chloride ion to Six Copper ions: Synthesis and Crystal Structure of Copper(II) Complexes with 4-(4-Hydroxyphenyl)-1,2,4-Triazole // Polyhedron. – 2007. – V. 26, I. 8. – P. 1612-1618.
  5. Лидер Е.В., Кривенко О.Л., Пересыпкина Е.В., Смоленцев А.И., Шведенков Ю.Г., Василевский С.Ф., Лавренова Л.Г. Синтез, кристаллическая структура и магнитные свойства координационных соединений меди(II) с бис(пиразол-1-ил)метаном и его производными. // Коорд. химия. – 2007. – Т. 33, №12. – С. 912-923.
  6. Лидер Е.В., Пересыпкина Е.В., Волкова К.А., Абрамова Е.В., Шведенков Ю.Г., Икорский В.Н., Шелудякова Л.А., Смоленцев А.И., Лавренова Л.Г. Синтез и исследование N-(1-фенилэтилиден)-N-(4H-1,2,4-триазол-4-ил)амин и N'-(4H-1,2,4-триазол-4-ил)бензамидина и комплексных соединений кобальта(II), никеля(II), меди(II) на их основе // Изв. АН. Сер. хим. – 2008. – №9. – С. 1897-1908.
  7. Лидер Е.В., Махоткина О.А. Трехъядерные координационные соединения нитратов кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с 4-(3,4-дихлорфенил)- и 4-(пиридил-3)-1,2,4-триазолами // XLII Международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс»: Тез. докл. – Новосибирск, 2004. – С. 117.
  8. Лавренова Л.Г., Бушуев М.Б., Шакирова О.Г., Лидер Е.В., Шведенков Ю.Г., Вировец А.В., Наумов Д.Ю., Шелудякова Л.А., Ларионов С.В. Магнитно-активные двух- и трехъядерные координационные соединения Fe(II), Co(II), Ni(II) и Cu(II) с 1,2,4-триазолами // XIV Конкурс-конференция имени академика А.В. Николаева. Тез. докл. – Новосибирск, 2004. – С. 65.
  9. Лидер Е.В. Синтез и исследование магнитно-активных комплексов кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с 4-(1-амино-1-этилиден)амино-1,2,4-триазолом // XLIII Международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс»: Тез. докл. – Новосибирск, 2005. – С. 100.
  10. Лавренова Л.Г., Шакирова О.Г., Лидер Е.В., Шведенков Ю.Г., Вировец А.В., Наумов Д.Ю., Шелудякова Л.А., Елохина В.Н. Магнитно-активные двух- и трехъядерные координационные соединения Fe(II), Co(II), Ni(II) и Cu(II) с 1,2,4-триазолами // XXII Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Тез. докл. – Кичинев, 2005. – С. 411.
  11. Лидер Е.В., Пересыпкина Е.В., Смоленцев А.И. Синтез, строение и магнитные свойства трехъядерных комплексов Co(II), Ni(II)

- и Cu(II) с 4-замещенными 1,2,4-триазолами // V школа-семинар. Тез. докл. – Звенигород, 2005. – С. 46.
12. Лидер Е.В., Смоленцев А.И. Синтез и строение комплексных соединений Co(II), Ni(II) и Cu(II) с 4-(2(3,4)-гидроксифенил)-1,2,4-триазолами // XLIV Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс»: Тез. докл. – Новосибирск, 2006. – С. 102.
  13. Лидер Е.В., Смоленцев А.И. Синтез и исследование координационных соединений кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с 1,2,4-триазолами // VII Всероссийская научно-практическая конференция студентов и аспирантов. Тез. докл. – Томск, 2006. – С. 25.
  14. Лидер Е.В., Шведенков Ю.Г., Пересыпкина Е.В., Смоленцев А.И., Шелудякова Л.А., Лавренова Л.Г. Синтез и исследование магнитно-активных комплексных соединений кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с 4-замещенными 1,2,4-триазолами. // III Международная конференция «Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики». Тез. докл. – Иваново, 2006. – С. 61.
  15. Лидер Е.В. Синтез, структура и магнитные свойства комплексов меди(II) с бис(пиразол-1-ил)метанами // VIII Всероссийская научно-практическая конференция студентов и аспирантов. Тез. докл. – Томск, 2007. – С. 51.
  16. Лидер Е.В., Пересыпкина Е.В., Кривенко О.Л., Смоленцев А.И., Шведенков Ю.Г., Василевский С.Ф., Лавренова Л.Г. Синтез, структура и исследование координационных соединений меди(II) с бис(пиразол-1-ил)- и бис(пиразол-4-ил)метанами // XXIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Тез. докл. – Одесса, 2007. – С. 495.
  17. Лидер Е.В., Пересыпкина Е.В., Смоленцев А.И. Синтез и исследование координационных соединений меди(II) и никеля(II) с производными бис(пиразолил)метана // Конкурс – конференция молодых ученых ИНХ СО РАН. Тез. докл. – Новосибирск, 2007. – С. 97.
  18. Лидер Е.В., Пересыпкина Е.В., Икорский В.Н., Sanchiz J., Смоленцев А.И., Лавренова Л.Г. Синтез, структура и магнитные свойства комплексов меди(II) с бис(пиразол-1-ил) и бис(бензотриазол-1-ил)метанами // IV Международная конференция «Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики». Тез. докл. – Екатеринбург, 2008. – С. 46.

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001

---

Подписано к печати и в свет 16.03.2009.

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура "Times New Roman".

Печать оперативная. Печ. л. 1,1. Уч.-изд. л. 1,0. Тираж 120. Заказ № 44  
Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии  
им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН  
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090.