

ХИМИЯ МАКРО- И МЕТАЛЛОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 541.49

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ 9-АЗАМЕТАЛЛОКРАУНОВ-3 МЕДИ(II) С 4-ИОДПИРАЗОЛОМ

© 2020 г. А. С. Виноградов^{а, *}, В. А. Павленко^а, И. О. Фрицкий^а, И. А. Гуральский^а, С. Шова^б^аКиевский национальный университет им. Тараса Шевченко, ул. Владимирская, 64, Киев, 01601 Украина^б“П. Пони” Институт макромолекулярной химии Румынской академии наук,

Алея Гр. Гика Водэ, 41А, Яссы, 700487 Румыния

*e-mail: linke33967@gmail.com

Поступила в редакцию 25.04.2020 г.

После доработки 12.05.2020 г.

Принята к публикации 27.05.2020 г.

Синтезированы и выделены в кристаллическом состоянии два полиядерных комплекса меди с депротонированным 4-иодпиразолом (**Ipz**) состава $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-Ipz})_3\text{Cl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}]_2$ (**1**) и $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-Ipz})_3\text{Br}_2]_n$ (**2**). Методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов исследовано кристаллическое и молекулярное строение этих соединений. Структура комплекса **1** состоит из димеризованных 9-азаметаллокрауновых-3 фрагментов $\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-Ipz})_3\text{Cl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$, соединенных между собой мостиковыми атомами хлора. Димерные молекулы связаны в полимерную цепь водородными связями между атомами водорода $\mu_3\text{-OH}$ -группы и атомом хлора соседнего фрагмента. Комплекс **2** кристаллизуется в виде полимерной структуры, состоящей из трехъядерных фрагментов $\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-Ipz})_3\text{Br}_2$, объединенных мостиковыми атомами брома. Установлено, что в случае комплекса **1** координационное число Cu(II) дополняется до 5 за счет молекулы ацетонитрила, а в комплексе **2** пятикоординированное геометрическое окружение атома меди создается двумя мостиковыми атомами брома от соседних структурных субъединиц.

Ключевые слова: комплексы меди, кристаллическая структура, пиразол, рентгеноструктурный анализ, металлокрауны

DOI: 10.31857/S0044457X20100220

ВВЕДЕНИЕ

Пиразолсодержащие лиганды проявляют выраженную склонность к разносторонней координации при образовании полиядерных соединений. Они могут формировать структуры различной ядерности — от моноядерных комплексов до полиядерных кластеров и металлоциклов. В результате введения в пиразольное кольцо дополнительных потенциально координирующихся групп увеличивается количество донорных центров, что может способствовать формированию различных типов координационных соединений [1–3]. В последнее время внимание исследователей привлекают трехъядерные пиразолсодержащие комплексы меди азаметаллокраунового типа, которые проявляют нетривиальные магнитные свойства [4–6] и могут быть катализаторами для пероксидного окисления алканов [7]. В указанных трехъядерных структурах с азаметаллокрауновым мотивом возможно замещение терминальных монодентатных лигандов, причем при их замещении на бидентатные лиганды последние могут выступать в качестве мостиков между

двумя трехъядерными структурными единицами [8]. Известно, что редокс-активные трехъядерные кластеры меди могут входить в состав активных центров некоторых белков, таких как аскорбатоксидаза, лакказа и церулоплазмин [9]. Именно поэтому представляет интерес получение смешановалентных комплексов $\text{Cu}_3^{7+}(\text{Cu}_2^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{III}})$, $\text{Cu}_3^{4+}(\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}})$ и $\text{Cu}_3^{5+}(\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}_2^{\text{II}})$ [10, 11]. Подобные комплексы образуются при взаимодействии пиразола (**pz**) с некоторыми карбоксилатами меди(II) в водной среде и характеризуются наличием треугольного ядра $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{RCOO})_2]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$) [12–23] и координированных к атомам меди молекул растворителя. Известны структуры состава $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{HCOO})_2(\text{Hpz})_2]$, $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2(\text{EtOH})]$ и $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COO})_2(\text{MeOH})(\text{H}_2\text{O})]$ [24]. В водной среде при действии раствора HCl на трехъядерные пиразолатные комплексы меди(II) типа 9-азаметаллокраунов-3 были получены шестиядерные полимерные треугольные структуры $[\{\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{Hpz})_2\}_2(\mu\text{-MeCOO})_2](\text{Cl})_2$.

· 2H₂O [25]. Ряд подобных структур был получен в результате взаимодействия карбоксилатов меди(II) с пиразолом в протонных растворителях [26]. Описан механизм образования подобных трехъядерных структур в реакции Cu(NO₃)₂, пиразола, NaOH и Na₂CO₃ в тетрагидрофуране [27].

Цель настоящей работы – установление влияния объемных заместителей в 4-положении пиразольного цикла на характер комплексообразования с солями меди(II), а также получение координационных соединений более высокой ядерности с использованием трехъядерных 9-азаметаллокраунновых-3 субъединиц в качестве конструктивных блоков с последующим изучением особенностей их молекулярного и кристаллического строения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза комплексов в качестве исходных веществ использовали 4-иодпиразол (**IpzH**) и порошок металлической меди фирмы “Aldrich”, безводные CuCl₂, CuBr₂ и ацетонитрил фирмы “Enamine Ltd”.

Элементный анализ на содержание углерода, азота и водорода проводили с использованием анализатора Perkin-Elmer 2400 CHN путем сжигания навески образца в струе чистого кислорода при температуре 1080°C с последующим хроматографированием полученных газообразных CO₂, H₂O и N₂ в струе гелия. Результаты анализа не отличались от теоретически рассчитанных величин более чем на 0.4%. Для теоретического расчета процентного содержания элементов использовали компьютерную программу MWcalc.

ИК-спектры регистрировали на спектрометре Spectrum BXII FT-IR Perkin-Elmer в диапазоне 400–4000 см⁻¹ в таблетках KBr.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили при комнатной температуре на дифрактометре Xcalibur E с детектором CCD (MoK_α-излучение, графитовый монохроматор). Определение параметров элементарной ячейки, а также интегрирование данных выполняли с помощью программного пакета CrysAlisPro от Oxford Diffraction. Для учета поправок на абсорбцию применяли метод multi scan. Структуры расшифровывали методом Intrinsic Phasing с помощью программы ShelXT [28] с использованием графического интерфейса Olex2 [29] и уточняли в анизотропном полноматричном варианте для неводородных атомов с помощью программы ShelXL [30]. Позиции атомов водорода OH-групп определяли из разностных синтезов Фурье. Остальные атомы водорода рассчитывали геометрически и уточняли изотропно в модели “жесткого тела”. Кристаллографические данные и характеристики структурного эксперимента приведены в табл. 1, некоторые межатомные расстояния и валентные углы – в табл. 2

и 3, структуры депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1990920, 1990921).

Синтез комплексов

[Cu₃(μ₃-OH)(μ-*Ipz*)₃Cl₂ · 2CH₃CN]₂ (1) получали добавлением к смеси 0.25 г (3.9 ммоль) металлической меди и 0.52 г (3.85 ммоль) CuCl₂ ацетонитрильного раствора 1.5 г 4-иодпиразола (7.73 ммоль). Реакционную смесь перемешивали на магнитной мешалке без нагревания в течение 1 ч при свободном доступе воздуха до практически полного растворения металлической меди и выпадения осадка продукта. Осадок светло-зеленой окраски отфильтровывали и растворяли в ацетонитриле. Полученный раствор фильтровали от микроостатков меди. Медленным испарением растворителя были получены кристаллы, пригодные для РСА. Цвет кристаллического соединения соответствовал цвету осадка – темно-зеленый для комплекса [Cu₃(μ₃-OH)(μ-*Ipz*)₃Cl₂ · 2CH₃CN]₂ (**1**). Выход составил 50%.

| | C | H | N |
|--|--------|-------|--------|
| Найдено, %: | 16.30; | 1.23; | 11.68. |
| Для [Cu ₃ (μ ₃ -OH)(μ- <i>Ipz</i>) ₃ Cl ₂ · 2CH ₃ CN] ₂ | | | |
| вычислено, %: | 16.61; | 1.39; | 11.92. |

ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3422, 3338, 3117, 1376, 1288, 1167, 1059, 999, 941, 844, 610.

[Cu₃(μ₃-OH)(μ-*Ipz*)₃Br₂]_n (2) получали добавлением к смеси 0.25 г (3.9 ммоль) металлической меди и 0.86 г (3.83 ммоль) CuBr₂ ацетонитрильного раствора 1.5 г 4-иодпиразола (7.73 ммоль). Реакционную смесь перемешивали на магнитной мешалке без нагревания в течение 1 ч при свободном доступе воздуха до практически полного растворения металлической меди и выпадения осадка продукта. Осадок коричневой окраски отфильтровывали и растворяли в ацетонитриле. Полученный раствор фильтровали от микроостатков меди. Медленным испарением растворителя были получены кристаллы, пригодные для РСА. Цвет кристаллического соединения соответствовал цвету осадка – темно-коричневый для [Cu₃(μ₃-OH)(μ-*Ipz*)₃Br₂]_n (**2**). Выход составил 55%.

| | C | H | N |
|--|--------|-------|-------|
| Найдено, %: | 11.73; | 0.71; | 9.19. |
| Для [Cu ₃ (μ ₃ -OH)(μ- <i>Ipz</i>) ₃ Br ₂] | | | |
| вычислено, %: | 11.42; | 0.74; | 8.88. |

ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3336, 3117, 1376, 1285, 1169, 1057, 940, 850, 612, 424.

Таблица 1. Кристаллографические данные и характеристики эксперимента для структур **1** и **2**

| Параметр | 1 | 2 |
|---|---|---|
| Брутто-формула | C ₁₃ H ₁₃ Cl ₂ Cu ₃ I ₃ N ₈ O | C ₉ H ₇ Br ₂ Cu ₃ I ₃ N ₆ O |
| <i>M</i> | 939.53 | 946.35 |
| Сингония | Моноклинная | Моноклинная |
| Пр. гр. | <i>I2/m</i> | <i>C2/c</i> |
| <i>a</i> , Å | 9.4772(8) | 11.426(2) |
| <i>b</i> , Å | 23.8366(14) | 17.231(2) |
| <i>c</i> , Å | 10.9412(12) | 9.6721(16) |
| β, град | 91.288(9) | 94.886(18) |
| <i>V</i> , Å ³ | 2471.0(4) | 1897.2(5) |
| <i>Z</i> | 4 | 4 |
| ρ _{выч} , г/см ³ | 2.525 | 3.313 |
| μ, мм ⁻¹ | 6.545 | 12.437 |
| Размеры кристалла, мм | 0.30 × 0.25 × 0.15 | 0.25 × 0.15 × 0.10 |
| Область θ, град | 3.418–50.05 | 4.288–50.038 |
| Число измер./незав. рефлексов (<i>R</i> _{int}) | 8308/2243 (0.0783) | 3241/1676 (0.0719) |
| Число уточняемых параметров | 135 | 86 |
| GOOF | 1.068 | 1.091 |
| <i>R</i> -фактор (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) | <i>R</i> ₁ = 0.1135, <i>wR</i> ₂ = 0.3098 | <i>R</i> ₁ = 0.0825, <i>wR</i> ₂ = 0.2092 |
| <i>R</i> -фактор (по всему массиву) | <i>R</i> ₁ = 0.1542, <i>wR</i> ₂ = 0.3298 | <i>R</i> ₁ = 0.1183, <i>wR</i> ₂ = 0.2311 |
| Δρ _{max} , Δρ _{min} , e Å ⁻³ | 1.61, -1.31 | 2.26, -1.33 |

Таблица 2. Избранные длины связей и углы в комплексе **1**

| Связь | <i>d</i> , Å | Связь | <i>d</i> , Å | Угол | ω, град | Угол | ω, град |
|---------------------|--------------|------------------------|--------------|------------------------|-----------|-----------|-----------|
| Cu1–N2 | 1.92(2) | Cu2–O1A | 2.06(8) | N2Cu1N3 | 176.7(10) | O1BCu1N1 | 119.0(19) |
| Cu1–N3 | 1.94(2) | Cu1...Cu1 ⁱ | 3.389(7) | N2Cu1O1B | 86(2) | O1ACu1N1 | 140(2) |
| Cu1–O1B | 1.94(4) | Cu2...Cu1 | 3.389(7) | N3Cu1O1B | 91(2) | N2Cu1Cl1 | 90.3(8) |
| Cu1–O1A | 1.98(4) | Угол | ω, град | N2Cu1O1A | 89(2) | N3Cu1Cl1 | 92.8(8) |
| Cu1–N1 | 2.25(3) | N4 ⁱ Cu2N4 | 172(15) | N3Cu1O1A | 89(2) | O1BCu1Cl1 | 149.3(18) |
| Cu1–Cl1 | 2.485(7) | N4 ⁱ Cu2O1B | 88.2(7) | N2Cu1N1 | 89.2(10) | O1ACu1Cl1 | 128.6(18) |
| Cu2–Cl2 | 2.284(12) | N4Cu2O1B | 88.2(7) | N3Cu1N1 | 91.8(11) | N1Cu1Cl1 | 91.2(8) |
| Cu2–N4 ⁱ | 1.97(2) | N4Cu2Cl2 | 92.8(7) | N4 ⁱ Cu2O1A | 87(7) | | |
| Cu2–N4 | 1.97(2) | O1BCu2Cl2 | 162.2(18) | N4Cu2O1A | 87(7) | | |
| Cu2–O1B | 2.05(8) | O1ACu2Cl2 | 177.7(17) | N4 ⁱ Cu2Cl2 | 92.8(7) | | |

Код симметрии: (i) +x, 1 – y, +z.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам РСА, полученные комплексы кристаллизуются в моноклинной сингонии (пр. гр. *I2/m* для **1** и *C2/c* для **2**). Структура **1** состоит из димерных centrosymmetric шестиядерных

молекул, состоящих из двух одинаковых девятичленных трехъядерных фрагментов с топологией 9-азаметаллокрауна-3, связанных между собой двумя μ₂-мостиковыми атомами хлора (рис. 1). Трехъядерные фрагменты характеризуются собственной симметрией *C_s* (плоскость симметрии

Таблица 3. Избранные длины связей и углы в комплексе 2

| Связь | <i>d</i> , Å | Связь | <i>d</i> , Å | Угол | ω, град | Угол | ω, град |
|------------------------------------|--------------|------------------------|--------------|---------------------------------------|----------|--|-----------|
| Cu1–N2 | 1.924(15) | Cu2–O1 | 1.99(2) | O1Cu2O1 ⁱ | 18.8(11) | O1Cu1Br1 ⁱⁱⁱ | 142.0(6) |
| Cu1–N2 ⁱ | 1.924(15) | Cu2–O1 ⁱ | 2.00(2) | N3Cu2Br1 | 92.8(5) | Br1 ⁱ Cu1Br1 ⁱⁱⁱ | 94.72(15) |
| Cu1–O1 ⁱ | 1.97(2) | Cu2...Cu2 ⁱ | 3.397(5) | N1Cu2Br1 | 92.6(5) | N2Cu1N2 ⁱⁱ | 174.1(10) |
| Cu1–O1 | 1.97(2) | Cu2...Cu1 | 3.402(4) | O1Cu2Br1 | 149.5(6) | N2Cu1O1 ⁱⁱ | 86.1(9) |
| Cu2–Br1 | 2.432(3) | Угол | ω, град | O1 ⁱ Cu2Br1 | 168.0(6) | N2 ⁱⁱ Cu1O1 ⁱⁱ | 88.1(9) |
| Cu2 ⁱ –Br1 ⁱ | 2.432(3) | N3Cu2N1 | 170.2(8) | O1 ⁱ Cu1Br1 ⁱⁱ | 142.0(6) | N2Cu1O1 | 88.1(9) |
| Cu1–Br1 ⁱⁱ | 2.658(3) | N3Cu2O1 | 89.8(8) | O1Cu1Br1 ⁱⁱ | 123.2(6) | N2 ⁱⁱ Cu1O1 | 86.1(9) |
| Cu1–Br1 ⁱⁱⁱ | 2.658(3) | N1Cu2O1 | 89.7(8) | N2Cu1Br1 ⁱⁱⁱ | 91.7(6) | O1 ⁱⁱ Cu1O1 | 18.9(12) |
| Cu2–N3 | 1.890(16) | N3Cu2O1 ⁱ | 89.6(8) | N2 ⁱ Cu1Br1 ⁱⁱⁱ | 92.3(5) | N2Cu1Br1 ⁱ | 92.3(5) |
| Cu2–N1 | 1.956(16) | N1Cu2O1 ⁱ | 86.8(8) | O1 ⁱ Cu1Br1 ⁱⁱⁱ | 123.2(6) | N2 ⁱⁱ Cu1Br1 ⁱ | 91.7(6) |

Коды симметрии: (i) $1-x, +y, 3/2-z$; (ii) $1-x, 1-y, 1-z$; (iii) $+x, 1-y, 1/2+z$.

проходит через атомы Cu2, Cl2, C2, N1 и разупорядоченные мостиковые гидроксильные группы O1A и O1B) и содержат по три атома меди двух типов с КЧ = 4 и 5, которые объединены в девятичленный цикл тремя депротонированными остатками 4-иодпиразола, выполняющими мостиковые функции. Азаметаллокраун дополнительно центрирован тридентатной мостиковой гидроксильной группой (Cu1–O1A = Cu1ⁱ–O1A = 1.98(4) Å, Cu2–O1A = 2.06(8) Å, код симметрии: (i) $+x, 1-y, +z$). Геометрия пятикоординированного атома Cu1 реализуется за счет двух атомов азота депротонированных молекул пиразола (Cu1–N2 = 1.92 (2) Å, Cu1–N3 = 1.94 (2) Å), мостикового атома хлора (Cu1–Cl1 = Cu1ⁱ–Cl1ⁱ = 2.485 (7) Å), атома кислорода μ₃-ОН-группы и дополняется за счет атома азота координированной молекулы CH₃CN (Cu1–N1 = 2.25 (3) Å). Геометрия атома Cu2 с КЧ = 4 практически плоскоквадратная с небольшим выходом атома меди из плоскости квадрата и реализуется за счет двух ато-

мов азота депротонированных молекул пиразола (Cu2–N4 = 1.97 (2) Å), атома хлора (Cu2–Cl2 = 2.284 (12) Å) и атома кислорода μ₃-ОН-группы. Атом кислорода μ₃-ОН-группы разупорядочен по двум позициям с равной вероятностью. Для подобных комплексов такое разупорядоченное (50/50) положение μ₃-ОН-группы является характерной особенностью. Мостиковые атомы кислорода связывают три атома меди и выходят из плоскости металлоцикла соответственно на 0.44 (O1A) и 0.27 (O1B) Å.

В кристаллической структуре гексаядерные комплексные молекулы объединяются в ступенчатые колонны, расположенные параллельно оси *z*, за счет водородных связей между трансляционными димерными субъединицами. В формировании водородных связей (табл. 4) принимают участие μ₃-ОН-гидроксильные группы и атомы Cl2 (O...Cl = 2.69(7) Å, H...Cl = 1.83(2) Å, угол 167(4)°) (рис. 2). Соседние колонны связаны между собой ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями.

В отличие от соединения 1, кристаллическая структура комплекса 2 состоит из полимерных цепей, формирующихся из трехъядерных фрагментов Cu₃(μ₃-ОН)(μ-IPz)₃Br₂, объединенных μ₂-мостиковыми атомами брома (рис. 3). Полимерные цепи упакованы параллельно направлению *z* кристалла, взаимодействие между трансляционными цепочками носит ван-дер-ваальсовый характер. Геометрические параметры водородных связей в структуре 2 представлены в табл. 5.

Таблица 4. Параметры водородных связей (Å, град) в комплексе 1

| D–H...A | D–H | H...A | D...A | D–H...A |
|------------------------------|------|-------|----------|---------|
| O1B–H1B...Cl2 ⁱⁱⁱ | 0.87 | 1.83 | 2.68 (6) | 168 |
| O1A–H1A...N2 ^{iv} | 0.86 | 2.58 | 3.29 (7) | 141 |
| O1A–H1A...N2 ⁱⁱ | 0.86 | 2.58 | 3.29 (7) | 141 |

Коды симметрии: (ii) $-x+1, y, -z+1$; (iii) $-x+1, -y+1, -z+2$; (iv) $-x+1, -y+1, -z+1$.

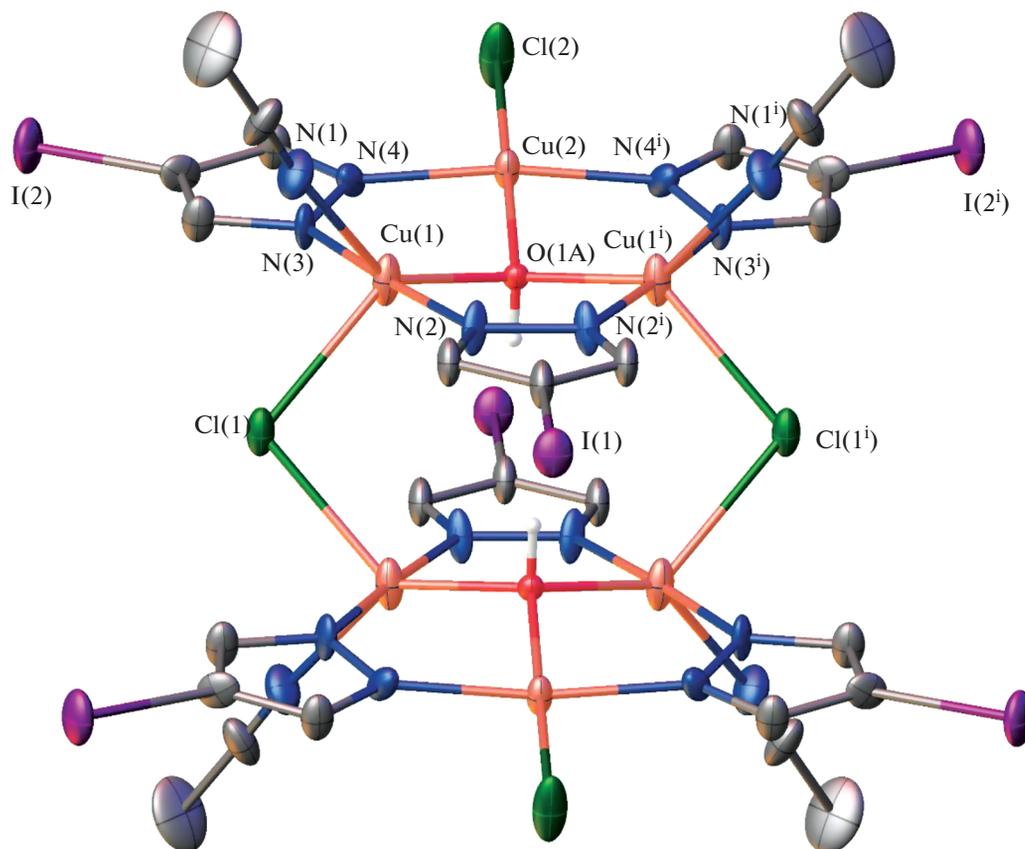


Рис. 1. Молекулярная структура $[Cu_3(\mu_3-OH)(\mu-Ipz)_3Cl_2 \cdot 2CH_3CN]_2$ (**1**). Код симметрии: (i) $+x, 1 - y, +z$.

Трехъядерные комплексные субъединицы в структуре **2** характеризуются собственной симметрией C_2 , причем ось второго порядка проходит через атомы Cu1, C5 и I2. 9-Азаметаллокрауновые-3 фрагменты содержат по три атома меди двух типов с КЧ = 4 (Cu2) и 5 (Cu1), которые объединены в девятичленный металлоцикл тремя депротонированными остатками 4-иодпиразола. Расстояния $Cu1...Cu2 = Cu1...Cu2^i = 3.402(4)$ Å, $Cu2...Cu2^i = 3.397(5)$ Å (код симметрии: (i) $1 - x, +y, 3/2 - z$). Азаметаллокрауновый цикл дополнительно центрирован μ_3 -мостовым гидроксидом ($Cu1-O1 = 1.97(2)$ Å, $Cu2-O1 = 1.99(2)$ Å, $Cu2^i-O1 = 2.00(2)$ Å). Координационное окружение пятикоординированного атома меди(II) формируется за счет двух атомов азота депротонированных молекул 4-иодпиразола ($Cu1-N2 = Cu1-N2^i = 1.924(15)$ Å), двух мостиковых атомов брома ($Cu1-Br1^{ii} = Cu1-Br1^{iii} = 2.658(3)$ Å, угол $Br1^{ii}-Cu1-Br1^{iii} = 94.7(2)^\circ$, коды симметрии: (ii) $1 - x, 1 - y, 1 - z$; (iii) $+x, 1 - y, 1/2 + z$) и атома кислорода μ_3 -ОН-группы. Геометрия атома Cu2 с КЧ = 4 практически плоскоквадратная с небольшим выходом атома меди из плоскости координационного полиэдра и реализуется за счет координации

двух атомов азота депротонированных молекул 4-иодпиразола ($Cu2-N1 = 1.956(16)$ Å, $Cu2-N3 = 1.890(16)$ Å), мостикового атома брома ($Cu2-Br1 = 2.432(3)$ Å) и атома кислорода μ_3 -ОН-группы. Атом кислорода μ_3 -ОН-группы разупорядочен по двум позициям (50/50) и выходит из плоскости металлоцикла на $0.32(2)$ Å.

В кристаллической структуре комплекса трехъядерные субъединицы, связанные центром инверсии, объединяются в полимерные цепочки мостиковыми атомами брома, которые дополня-

Таблица 5. Параметры водородных связей (Å, град) в комплексе **2**

| D—H...A | D—H | H...A | D...A | D—H...A |
|---------------------------|------|-------|------------|---------|
| C3—H3...I1 ^{iv} | 0.93 | 3.24 | 4.17 (2) | 177 |
| C1—H1...I2 ^v | 0.93 | 3.22 | 4.030 (19) | 147 |
| C4—H4...Br1 ^v | 0.93 | 3.10 | 3.83 (2) | 136 |
| O1A—H1A...N2 ⁱ | 0.96 | 2.66 | 3.40 (3) | 134 |
| O1A—H1A...N1 ⁱ | 0.96 | 2.43 | 3.25 (3) | 144 |

Коды симметрии: (i) $-x + 1, -y + 1, -z + 1$; (iv) $-x + 3/2, -y + 1/2, -z + 1$; (v) $-x + 3/2, -y + 3/2, -z + 1$.

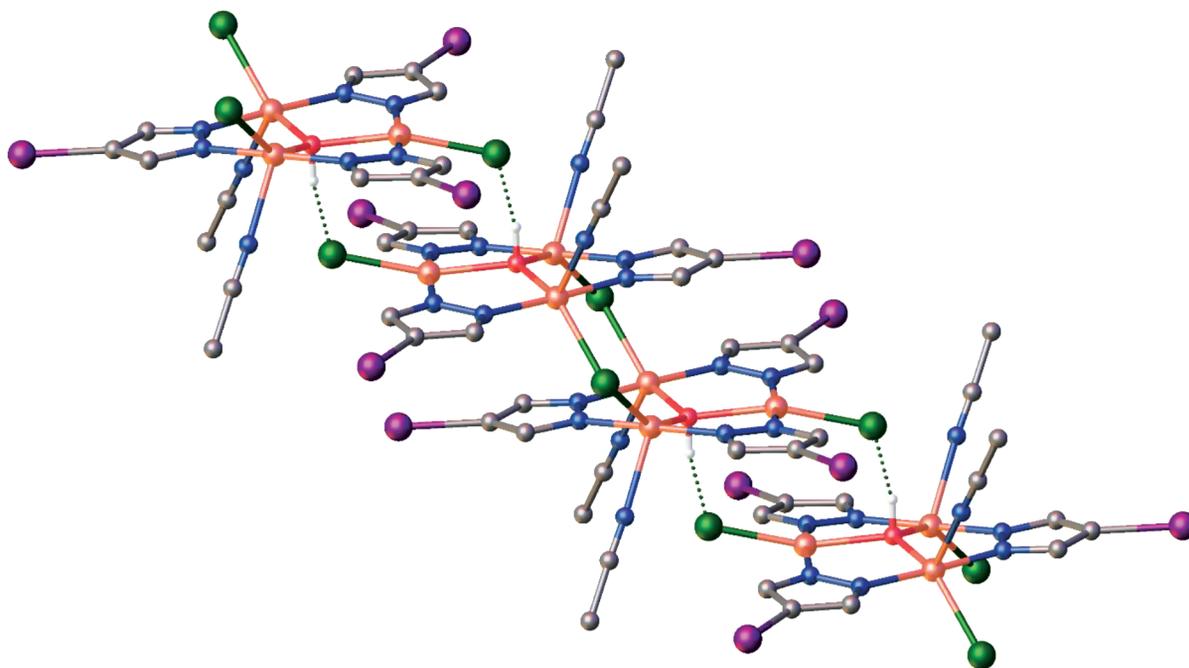


Рис. 2. Фрагмент супрамолекулярного ансамбля комплекса 1 с иллюстрацией водородных связей $\text{OH}\cdots\text{Cl}$.

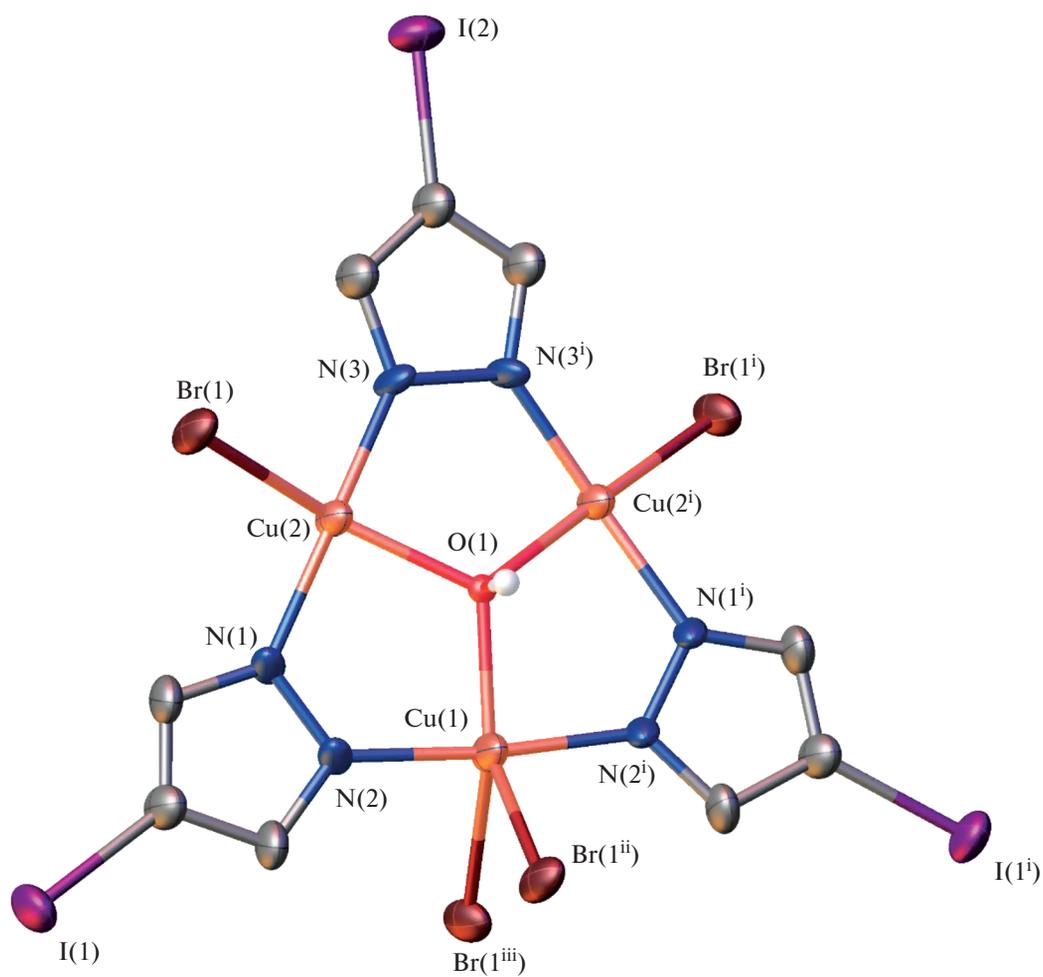


Рис. 3. Кристаллографически независимая часть структуры комплекса 2, демонстрирующая координационное окружение ионов меди(II). Коды симметрии: (i) $1 - x, +y, 3/2 - z$; (ii) $1 - x, 1 - y, 1 - z$; (iii) $+x, 1 - y, 1/2 + z$.

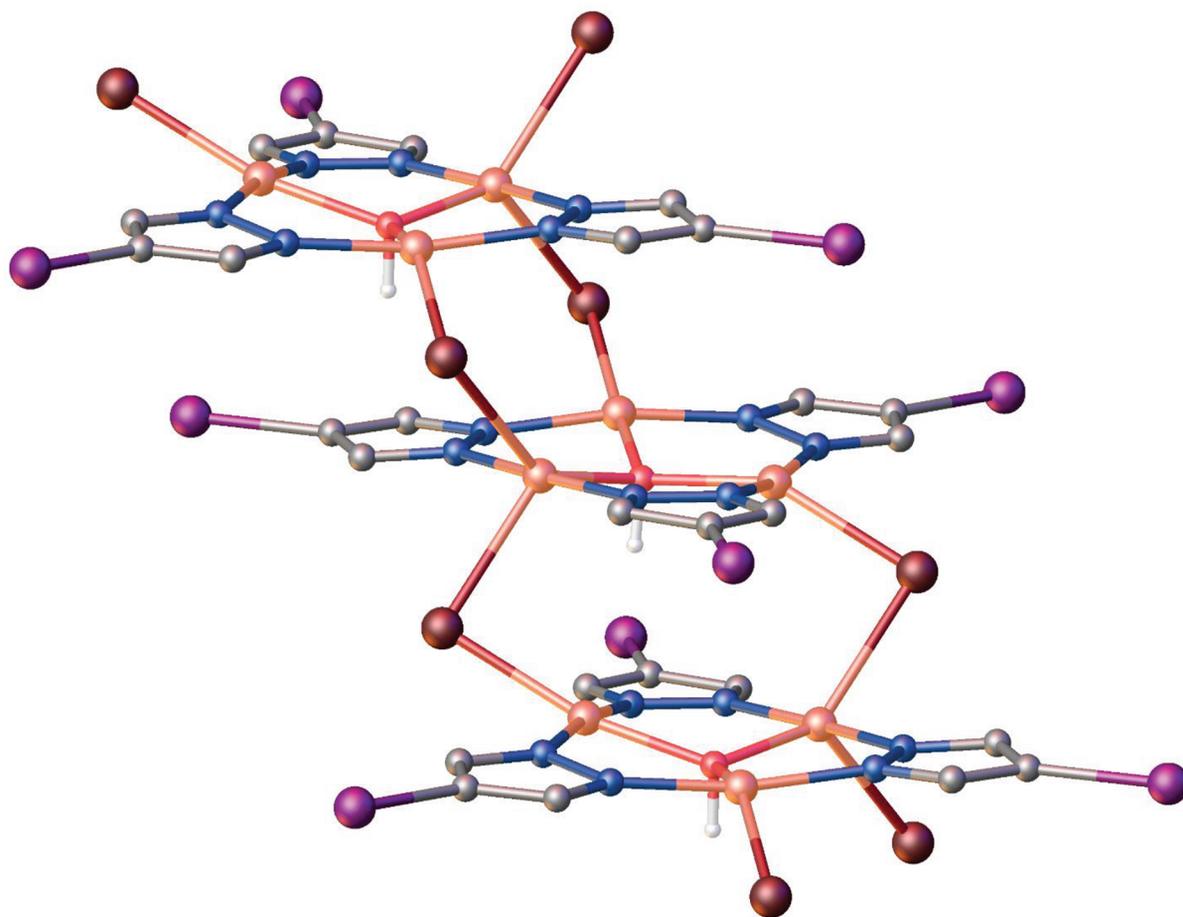


Рис. 4. Фрагмент полимерной структуры комплекса 2.

ют КЧ атома меди Cu1 до 5. За счет связывания мостиковым атомом брома двух разных ионов меди (Cu1 и Cu2) мостиковые связи между мономерами имеют разную длину (2.658(3) и 2.432(3) Å соответственно, рис. 4).

Геометрия координационных полиэдров пятикоординированных атомов Cu1 в обеих струк-

турах является промежуточной между тригонально-бипирамидальной и квадратно-пирамидальной. Анализ геометрии полиэдров с помощью программы SHAPE 2.1 (табл. 6) показал, что в комплексе 1 координационный полиэдр атома Cu1 представляет собой сильно искаженную тригональную бипирамиду в случае координации разупорядоченной мостиковой гидроксильной

Таблица 6. Анализ геометрии пятикоординированных атомов меди(II) в комплексах 1 и 2 с помощью программы SHAPE 2.1 [31] (величины $S_Q(P)$)*

| Центральный ион | Пятиугольник (D_{5h}) | Вакантный октаэдр (C_{4v}) | Тригональная бипирамида (D_{3h}) | Квадратная пирамида (C_{4v}) | Тригональная бипирамида Джонсона J12 (D_{3h}) |
|-----------------|---------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|---|
| Комплекс 1 | | | | | |
| Cu1–O1A | 29.774 | 5.627 | 2.793 | 3.601 | 7.632 |
| Cu1–O1B | 30.068 | 3.434 | 3.525 | 2.819 | 8.130 |
| Комплекс 2 | | | | | |
| Cu1–O1 | 31.553 | 5.985 | 3.697 | 3.836 | 9.834 |

* $S_Q(P)$ является мерой искажения координационного полиэдра центрального атома от идеальной геометрии [31]. $S_Q(P) = 0$ в случае идеальной геометрии полиэдра, с увеличением отклонения от идеальной геометрии $S_Q(P)$ возрастает.

группы (O1A), в то время как при рассмотрении координации его второй разупорядоченной позиции (O1B) полиэдр представляет собой искаженную квадратную пирамиду (табл. 3). Эти выводы, а также высокие степени искажения полиэдров подтверждаются величинами геометрических индексов τ_5 (0.602 для O1A и 0.456 для O1B [32]). В комплексе **2** обе позиции разупорядоченного гидроксидов являются симметрически связанными, поэтому в обоих случаях координационные полиэдры идентичны (искаженная тригональная бипирамида). Следует отметить, что для атома CuI в комплексе **2** факторы $S_Q(P)$ для обоих типов полиэдров очень близки (3.697 и 3.836 для тригональной бипирамиды и квадратной пирамиды соответственно), что свидетельствует о промежуточной геометрии полиэдров. Это также подтверждается величинами геометрических индексов τ_5 (0.536).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом прямого синтеза получены два комплекса меди(II) с 4-иодпиразолом. Иодзамещенный пиразол был использован для проверки влияния объемного заместителя на комплексообразование. Установлено, что структура кристаллической ячейки комплексов зависит от природы аниона использованной исходной соли меди, но при этом образуются два структурно-однотипных соединения. С помощью РСА установлено молекулярное строение полученных веществ. Показано, что атомы меди в комплексах образуют плоскую девятичленную трехъядерную структуру $Cu_3(\mu-1pz)_3$, центрированную гидроксогруппой, в которой атом кислорода заметно выходит из плоскости 9-членного металлоцикла. При использовании $CuCl_2$ наблюдается образование полимера, состоящего из димерных фрагментов, в которых координационное число одного из атомов меди дополняется до 5 за счет координации молекулы растворителя. В системе $Cu-CuBr_2-1pzH$ образуется полимерная структура, где геометрическое окружение одного из атомов меди достраивается за счет связывания структурных фрагментов мостиковыми атомами брома. Формирование именно такой структуры полимерных комплексов частично можно связать с меньшим радиусом атома хлора по сравнению с бромом. Разработанная методика может найти применение для синтеза подобных трехъядерных пиразолзамещенных структур.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Trofimenko S.* // Chem. Rev. 1993. V. 93. P. 943. <https://doi.org/10.1021/cr00019a006>
2. *Mukherjee R.* // Coord. Chem. Rev. 2000. V. 203. P. 151. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(99\)00144-7](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(99)00144-7)
3. *LaMonica G., Ardizzoia G.A.* // Prog. Inorg. Chem. 1997. V. 46. P. 151. <https://doi.org/10.1002/9780470166475.ch3>
4. *Zhou J.-H., Liu Z., Li Y.-Z. et al.* // J. Coord. Chem. 2006. V. 59. P. 147. <https://doi.org/10.1080/00958970500266206>
5. *Angaridis P.A., Baran P., Boca R. et al.* // Inorg. Chem. 2002. V. 41. P. 2219. <https://doi.org/10.1021/ic0106701>
6. *Su S., Zhang Y., Zhu M. et al.* // Chem. Commun. (Cambridge, U. K.). 2012. V. 48. P. 11118. <https://doi.org/10.1039/C2CC35606F>
7. *Di Nicola D., Karabach Y.Yu., Kirillov A.M. et al.* // Inorg. Chem. 2007. V. 46. P. 221. <https://doi.org/10.1021/ic061595n>
8. *Mezei G., Rivera-Carrillo M., Raptis R.G.* // Inorg. Chim. Acta. 2004. V. 357. P. 3721. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2004.05.022>
9. *Solomon E.I., Sundaram U.M., Machonkin T.E.* // Chem. Rev. 1996. V. 96. P. 2563. <https://doi.org/10.1021/cr950046o>
10. *Mezei G., McGrady J.E., Raptis R.G.* // Inorg. Chem. 2005. V. 44. P. 7271. <https://doi.org/10.1021/ic050729e>
11. *Rivera-Carrillo M., Chakraborty I., Mezei G. et al.* // Inorg. Chem. 2008. V. 47. P. 7644. <https://doi.org/10.1021/ic800531y>
12. *Kaim W., Rall J.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1996. V. 35. P. 43. <https://doi.org/10.1002/anie.199600431>
13. *Holm R.H., Kennepohl P., Solomon E.I.* // Chem. Rev. 1996. V. 96. P. 2239. <https://doi.org/10.1021/cr950039o>
14. *Kahn O.* // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 265. P. 109. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(96\)01424-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(96)01424-8)
15. *Ferrer S., Haasnoot J.G., Reedijk J. et al.* // Inorg. Chem. 2000. V. 39. P. 1859. <https://doi.org/10.1021/ic981393u>
16. *Gutierrez L., Alzuet G., Real J.A. et al.* // Inorg. Chem. 2000. V. 39. P. 3608. <https://doi.org/10.1021/ic000218m>
17. *Ferrer S., Lloret F., Bertomeu I. et al.* // Inorg. Chem. 2002. V. 41. P. 5821. <https://doi.org/10.1021/ic020179+>
18. *Yaghi O.M., Li H., Davis C. et al.* // Acc. Chem. Res. 1998. V. 31. P. 474. <https://doi.org/10.1021/ar970151f>
19. *Eddaoudi M., Moler D.B., Li H. et al.* // Acc. Chem. Res. 2001. V. 34. P. 319. <https://doi.org/10.1021/ar000034b>
20. *Moulton B., Zaworotko M.J.* // Chem. Rev. 2001. V. 101. P. 1629. <https://doi.org/10.1021/cr9900432>
21. *James S.L.* // Chem. Soc. Rev. 2003. V. 32. P. 276. <https://doi.org/10.1039/B200393G>

22. *Chen B., Fronczek F.R., Maverick A.W.* // *Inorg. Chem.* 2004. V. 43. P. 8209.
<https://doi.org/10.1021/ic048992n>
23. *Murugavel R., Walawalkar M.G., Dan M. et al.* // *Acc. Chem. Res.* 2004. V. 37. P. 763.
<https://doi.org/10.1021/ar040083e>
24. *Casarin M., Corvaja C., Di Nicola C. et al.* // *Inorg. Chem.* 2005. V. 44. P. 6265.
<https://doi.org/10.1021/ic0506781>
25. *Casarin M., Cingolani A., Di Nicola C. et al.* // *Cryst. Growth Des.* 2007. V. 7. P. 676.
<https://doi.org/10.1021/cg060501h>
26. *Massignani S., Scatena R., Lanza A. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2017. V. 455. P. 618.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2016.05.009>
27. *Ahmed B.M., Mezei G.* // *Inorg. Chem.* 2016. V. 55. P. 7717.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01172>
28. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
29. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // *J. Appl. Crystallogr.* 2009. V. 42. P. 339.
<https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
30. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
31. *Llunell M., Casanova D., Cirera J. et al.* // SHAPE, version 2.1, Universitat de Barcelona, Barcelona, Spain, 2013.
32. *Addison A.W., Rao T.N., Reedijk J. et al.* // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1984. V. 7. P. 1349.
<https://doi.org/10.1039/dt9840001349>