

УДК 541.49:547.435.42

## КОМПЛЕКСЫ ТЕРЕФТАЛАТОВ Cu(II), Co(II) И Zn(II) С ГИДРОКСИАЛКИЛАМИ

© 2023 г. Д. А. Завьялова<sup>1, 2</sup>, Ю. А. Кондратенко<sup>1, \*</sup>, А. А. Золотарев<sup>3</sup>,  
В. Л. Уголков<sup>1</sup>, Т. А. Кочина<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>Институт наук о Земле, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

\*e-mail: kondratenko.iulia@yandex.ru

Поступила в редакцию 26.12.2022 г.

После доработки 20.02.2023 г.

Принята к публикации 10.03.2023 г.

Впервые изучено взаимодействие терефталатов Cu(II), Co(II) и Zn(II) с гидроксиалкиламины: *трис*(2-гидроксиэтил)амином, *бис*(2-гидроксиэтил)амином, *трис*(гидроксиметил)аминометаном и *бис*(2-гидроксиэтил)-амино-*трис*(гидроксиметил) метаном. Строение и свойства синтезированных комплексов были исследованы методами ИК-, электронной спектроскопии, масс-спектрометрии, элементным и термическим анализом. С помощью монокристалльного рентгеноструктурного анализа была исследована структура биядерного смешанно-лигандного комплекса  $[\text{Cu}_2(\text{TEA})_2(\text{Tph})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$  (CCDC № 2224437).

**Ключевые слова:** металл-органические каркасные структуры, координационные полимеры, гидрометаллатраны, гидроксиалкиламины, терефталевая кислота, кристаллическая структура

**DOI:** 10.31857/S0132344X22600655, **EDN:** SALKEI

Исследования атранов — внутрикомплексных соединений гидроксиалкаламинов, широко изученных научной школой академика М.Г. Воронкова, до сих пор представляют значительный фундаментальный и практический интерес [1–3]. В ряду атранов комплексы *трис*(2-гидроксиэтил)амин (ТЕА) и его структурных аналогов с солями переходных металлов принято выделять в отдельный подкласс, названный М.Г. Воронковым гидрометаллатранами [2, 3]. Исследования биологической активности гидрометаллатранов позволили обнаружить в их ряду малотоксичные высокоэффективные вещества ( $\text{LD}_{50}$  675–4000 мг/кг), обладающие как иммуностимулирующими, так и иммунодепрессивными свойствами [4, 5]. R. Kumar с соавторами показали, что комплексы пикрата серебра(I) с гидроксиалкаламины обладают высоким противомикробным действием против патогенных грамположительных (*S. aureus*) и грамотрицательных (*S. marcescens*, *S. japonicum*, *S. maltophilia*) бактерий [6].

Строение гидрометаллатранов широко изучено методом рентгеноструктурного анализа. Согласно литературным данным взаимодействие гидроксиалкамина (НАА) с солью переходного металла ( $\text{MX}_n$ ) может приводить к образованию катионных

моноядерных комплексов  $[\text{M}(\text{НАА})_2]\text{X}_n$  [7–9], моноядерных смешанно-лигандных [10–12], или би- и полиядерных смешанно-лигандных комплексов [13–16]. ТЕА действует в большинстве случаев как три- (N,O,O') или тетраденатный (N,O,O',O'') лиганд. В полиядерных комплексах гидроксиалкамин или анионы кислот являются мостиковыми лигандами. В би- и полиядерных комплексах ТЕА, действуя как линкер, теряет свои гидроксильные атомы водорода. Биядерные комплексы  $[\text{Cu}_2(\text{TEA})_2\text{X}_2]$  ( $\text{X} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO}^-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCHCOO}^-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{COO}^-$ ;  $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}(\text{O})\text{N}^-$ ), в которых ТЕА депротонирован по одной ветви, получены в [14–16]. Анионы ароматических ди-, три- и тетракарбоновых кислот широко используются для синтеза металл-органических каркасных структур (МОКС), обладающих уникальными структурными и физико-химическими характеристиками [17–19]. В [20, 21] были получены Cu(II) МОКС на основе ТЕА и тетракарбоновой пиромеллитовой кислоты, которые проявили каталитическую активность в реакциях окисления циклоалканов. Дикарбоновая терефталевая кислота ( $\text{H}_2\text{Tph}$ ), содержащая две карбоксильные группы в *пара*-положении, также широко используется в построении МОКС [22–24]. В [25, 26] показано,

что терефталат хрома(III) обладает уникальной мезопористой структурой с цеолитоподобной топологией.

В настоящей работе изучено взаимодействие гидроксикалиламинов: ТЕА, бис(2-гидрокси-

этил)амин (DEA), *трис*(гидроксиметил)аминометана (TRIS) и бис(2-гидроксиэтил)-амино-*трис*(гидроксиметил)метана (BIS-TRIS) (схема 1, а, б, в, г соответственно) с терефталатами Cu(II), Co(II) и Zn(II) для получения МОКС (I–XII).

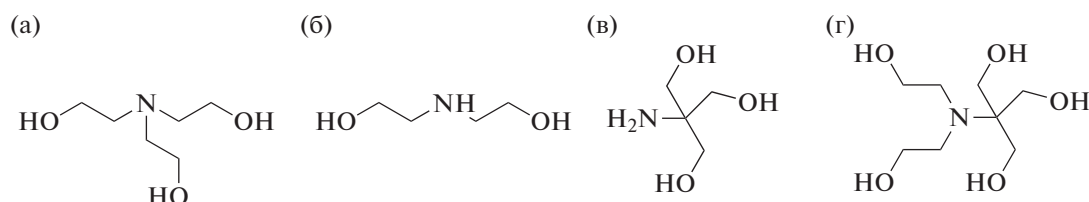


Схема 1.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали коммерческие реагенты и растворители без дополнительной очистки: неорганические соли  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnCl}_2$  (АО Вектон), гидроксикалиламины (Sigma-Aldrich): TEA ( $\geq 98\%$ ), DEA ( $\geq 98\%$ ), TRIS ( $\geq 99\%$ ), BIS-TRIS ( $\geq 98\%$ ) и терефталевая кислота (98%, Sigma-Aldrich).

Элементный анализ на содержание C, H, N выполняли методом сжигания образца в токе кислорода с помощью анализатора Euro EA3028-NT (EuroVector, Италия). Процентное содержание воды в образцах измеряли на кулонометрическом титраторе Фишера ПЭ-9210 (ячейка с диафрагмой) (Экросхим, РФ). Инфракрасные спектры соединений снимали в таблетках KBr на ИК Фурье-спектрометре ФСМ 2201 (Инфраспек, РФ) в диапазоне  $4000\text{--}500\text{ см}^{-1}$ . Масс-спектры комплексов регистрировали на приборе micrOTOF (Bruker, США), оборудованном ионным источником типа электроспрей (ESI), в диапазоне от 100 до  $1000\text{ м/з}$ . Электронные спектры поглощения (ЭСП) записывали в водных растворах комплексов в диапазоне  $315\text{--}900\text{ нм}$  с использованием спектрофотометра ПЭ-5400ВИ (Экросхим, РФ) со спектральной шириной щели 4 нм при комнатной температуре, длина оптического пути: 10 мм. Термический анализ проводили на установке синхронного термического анализа STA 429 CD (Netzsch, Германия) при нагревании со скоростью 10 град/мин в динамической атмосфере воздуха (поток воздуха  $50\text{ см}^3/\text{мин}$ ) в интервале от 40 до  $600^\circ\text{C}$ . Для анализа продуктов разложения использовали квадрупольный масс-спектрометр NetzschQMS 403 C, позволяющий анализировать продукты термиче-

ского разложения в интервале от 1 до 121 атомно-зарядных единиц.

РСА выполнен на монокристалльном дифрактометре Rigaku Oxford Diffraction XtaLabSuper Nova HyPix-3000 при 100 К. Съемка проведена с использованием микрофокусного  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения ( $\lambda = 1.54184\text{ Å}$ ). Структура комплекса I решена прямыми методами и уточнена с использованием программы SHELX [27], интегрированной в комплексе OLEX2 [28]. Поправка на поглощение введена в программном комплексе CrysAlisPro [29] эмпирически с помощью сферических гармоник, реализованных в алгоритме шкалирования SCALE3 ABSPACK. Конечные модели включают координаты и анизотропные тепловые параметры для всех неводородных атомов. Атомы водорода включены в уточнение с фиксированными позиционными и температурными параметрами, где  $U_{\text{изо}}(\text{H})$  установлено как  $1.2U_{\text{экв}}(\text{C})$  и C–H  $0.99\text{ Å}$  для групп  $\text{CH}_2$ , и  $U_{\text{изо}}(\text{H})$  установлено как  $1.2U_{\text{экв}}(\text{C})$  и C–H  $0.95\text{ Å}$  для групп CH ароматических колец. Позиции атомов водорода OH-групп определены из разностного синтеза и фиксировались в процессе уточнения с  $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{экв}}(\text{C})$  и O–H  $0.85\text{ Å}$ . Основные кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного эксперимента представлены в табл. 1. Кристаллическая структура комплекса I депонирована в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2224437; deposit@ccdc.cam.ac.uk или [http://www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif)).

**Синтез  $[\text{Cu}(\text{Tph})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ .** К раствору 2.16 г (0.013 моль) терефталевой кислоты в 250 мл воды при нагревании ( $T = 55\text{--}60^\circ\text{C}$ ) и активном перемешивании добавляли раствор 1.05 г (0.026 моль) NaOH в 40 мл воды. После полного растворения

**Таблица 1.** Кристаллографические данные и детали уточнения структуры комплекса I

| Параметр                                                          | Значение             |
|-------------------------------------------------------------------|----------------------|
| Брутто-формула                                                    | $C_{10}H_{18}NO_6Cu$ |
| $M$                                                               | 311.79               |
| Температура, $K$                                                  | 100(4)               |
| Длина волны, $\text{\AA}$                                         | 1.54184              |
| Сингония                                                          | Триклинная           |
| Пр. группа                                                        | $P\bar{1}$           |
| $a$ , $\text{\AA}$                                                | 7.50500(10)          |
| $b$ , $\text{\AA}$                                                | 7.9688(2)            |
| $c$ , $\text{\AA}$                                                | 10.88180(10)         |
| $\alpha$ , град                                                   | 83.9970(10)          |
| $\beta$ , град                                                    | 89.4920(10)          |
| $\gamma$ , град                                                   | 70.315(2)            |
| $V$ , $\text{\AA}^3$                                              | 609.16(2)            |
| $Z$                                                               | 2                    |
| $\rho$ , $\text{г/см}^3$                                          | 1.700                |
| $\mu$ , $\text{мм}^{-1}$                                          | 2.751                |
| $\theta_{\min}$ , $\theta_{\max}$ , град                          | 4.087, 68.143        |
| Число независимых рефлексов                                       | 2198                 |
| Число рефлексов с $I > 2\sigma(I)$                                | 2080                 |
| $R_{\text{int}}$                                                  | 0.0338               |
| GOOF                                                              | 1.042                |
| $R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$ , $wR(F^2)$                               | 0.0301, 0.0772       |
| Число уточняемых параметров                                       | 175                  |
| $\Delta\rho_{\max}$ , $\Delta\rho_{\min}$ ( $\text{e \AA}^{-3}$ ) | 0.39, -0.55          |

кислоты к полученной соли прибавляли раствор 3.25 г (0.013 моль)  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в 50 мл воды. Сразу после смешения растворов наблюдалось выпадение осадка светло-голубого цвета. Реакционную смесь нагревали в течение 1.5–2 ч при постоянном перемешивании. После окончания реакции осадок светло-голубого цвета отфильтровывали, многократно промывали водой и высушивали на воздухе. Выход продукта 2.66 г (89%). Содержание  $\text{H}_2\text{O}$  составило  $10.9 \pm 1.5\%$ .

**Синтез  $[\text{Zn}(\text{Tph})(\text{H}_2\text{O})]_n$**  выполняли аналогично терефталату меди(II), используя растворы 2.17 г (0.013 моль)  $\text{H}_2\text{Tph}$ , 1.05 г (0.026 моль) NaOH и 1.78 г (0.013 моль)  $\text{ZnCl}_2$  в воде. Продукт реакции выделяли в виде белого осадка. Выход 2.94 г (96%). Содержание  $\text{H}_2\text{O}$  составило  $9.4 \pm 0.7\%$ .

**Синтез  $[\text{Co}(\text{Tph})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$**  выполняли аналогично терефталату цинка(II), используя растворы 2.23 г (0.013 моль)  $\text{H}_2\text{Tph}$ , 1.07 г (0.027 моль) NaOH и 3.91 г (0.013 моль)  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в воде. Однако только после частичного упаривания растворителя наблюдалось выпадение осадка. Продукт реакции выделяли в виде осадка розового цвета. Выход 1.94 г (65%). Содержание  $\text{H}_2\text{O}$  составило  $10.0 \pm 1.2\%$ .

Комплексы I–XII синтезировали взаимодействием полученных терефталатов Cu(II), Co(II), Zn(II) с TEA, DEA, TRIS и BIS-TRIS в воде при молярных соотношениях реагентов 1 : 2 (комплексы I–IIIa, IV–VIIa, VIII–XIa, XII) и 1 : 3 (комплексы IIIб, VIIб, XIб). Реакционную смесь нагревали при  $65^\circ\text{C}$  в течение 3 ч при постоянном перемешивании. После завершения реакции полученный окрашенный раствор медленно упаривали при комнатной температуре. Продукты реакции выделяли в виде порошков из маслянистых жидкостей добавлением диэтилового эфира. Кристаллы комплексов I и II получали медленным упариванием растворителя при комнатной температуре. Данные элементного анализа и выходов комплексов I–XII представлены в табл. 2.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первой стадии были синтезированы терефталаты меди(II), кобальта(II) и цинка(II) взаимодействием терефталата натрия с неорганическими солями Cu(II), Co(II) и Zn(II). Согласно литературным данным [30–33], взаимодействие терефталевой кислоты с солями переходных металлов в воде приводит к образованию МОКС, в которых атомы металла координированы лигандами Tph и молекулами воды. Так, структура солей Cu(II), Co(II) и Zn(II) соответствует составам  $[\text{Cu}(\text{Tph})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  [30],  $[\text{Co}(\text{Tph})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  [31, 32] и

$[\text{Zn}(\text{Tph})(\text{H}_2\text{O})]_n$  [33]. Кулонометрическое титрование показало, что содержание воды в синтезированных образцах наиболее близко к составам  $[\text{Cu}(\text{Tph})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ,  $[\text{Co}(\text{Tph})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  и  $[\text{Zn}(\text{Tph})(\text{H}_2\text{O})]_n$ . ИК-спектры синтезируемых солей характеризуются наличием уширенных полос валентных колебаний  $\nu(\text{OH})$  молекул воды с максимумами в области  $3419\text{--}3172\text{ см}^{-1}$ . Отсутствие полос в области  $1720\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ , характерных для валентных колебаний  $\nu(\text{COOH})$ , подтверждает полное депротонирование кислоты с образованием групп  $\nu(\text{COO})$ . Полосы в спектральной области  $1574\text{--}1542$  и  $1386\text{--}1373\text{ см}^{-1}$  относятся к антисимметричным и симметричным валентным колебаниям карбоксилатных групп терефталат-аниона. Валентные колебания ароматического кольца ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ) проявляются при значениях волнового числа  $1672\text{--}1422\text{ см}^{-1}$ .

На втором этапе было исследовано взаимодействие полученных  $[\text{Cu}(\text{Tph})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ,  $[\text{Co}(\text{Tph})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  и  $[\text{Zn}(\text{Tph})(\text{H}_2\text{O})]_n$  с TEA, DEA, TRIS и BIS-TRIS в водной среде при молярном соотношении реагентов 1 : 2 или 1 : 3 (в случае комплексов с TRIS). Данные элементного анализа, выходов и предполагаемый состав полученных комплексов I–XII представлены в табл. 2. Схема синтеза комплексов I–XII показана на примере биядерного комплекса  $[\text{Cu}_2(\text{TEA})_2(\text{Tph})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$  (I) и моноядерного комплекса  $[\text{Cu}(\text{DEA})_2](\text{Tph})$  (II) (схема 2), структура которого была ранее установлена в [34]. Согласно полученным результатам, взаимодействие терефталатов Cu(II), Co(II) и Zn(II) с TEA приводит к образованию биядерных комплексов общей формулы  $[\text{M}_2(\text{TEA})_2(\text{Tph})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , отличающихся лишь количеством молекул кристаллизационной воды. Следует ожидать, что взаимодействие с лигандом BIS-TRIS также приводит к образованию биядерных комплексов, которые по строению подобны комплексам пиромеллитатов кобальта(II) и никеля(II) с BIS-TRIS  $[\text{Co}_2(\text{BIS-TRIS})_2(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Ni}_2(\text{BIS-TRIS})_2(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [19]. В данных комплексах каждый атом металла координирован пятью атомами азота и кислорода BIS-TRIS и одним атомом кислорода аниона карбоновой кислоты. При этом в случае лигандов DEA и TRIS образуются моноядерные комплексы, соответствующие формуле  $[\text{M}(\text{HAA})_2](\text{Tph})$ . Элементный анализ показал, что взаимодействие солей с лигандом TRIS при молярном соотношении 1 : 2 и 1 : 3 приводит к образованию комплексов одинакового состава.

Таблица 2. Состав и данные элементного анализа для комплексов I–XII

| Соединение | М  | НАА      | M(Трф) : НАА | Брутто- и химическая формула                                                                                                                              | Выход, % | w(H <sub>2</sub> O), % | Найдено<br>Вычислено (%) |                     |                     |
|------------|----|----------|--------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|------------------------|--------------------------|---------------------|---------------------|
|            |    |          |              |                                                                                                                                                           |          |                        | C                        | H                   | N                   |
| I          | Cu | TEA      | 1 : 2        | C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>11</sub> Cu <sub>2</sub> [Cu <sub>2</sub> (TEA) <sub>2</sub> (Трф)] <sub>n</sub> · H <sub>2</sub> O | 65       | 3.2 ± 0.4              | <u>40.04</u><br>39.54    | <u>5.96</u><br>5.97 | <u>5.05</u><br>4.61 |
| II         |    | DEA      | 1 : 2        | C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Cu [Cu(DEA) <sub>2</sub> (Трф)]                                                             | 59       | 0.8 ± 0.2              | <u>44.23</u><br>43.88    | <u>6.33</u><br>5.98 | <u>6.75</u><br>6.40 |
| IIIa       |    | TRIS     | 1 : 2        | C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>11</sub> Cu [Cu(TRIS) <sub>2</sub> (Трф)] · H <sub>2</sub> O                                        | 63       | 3.3 ± 0.5              | <u>39.88</u><br>39.38    | <u>6.20</u><br>5.78 | <u>6.32</u><br>5.74 |
| IIIб       |    | TRIS     | 1 : 3        |                                                                                                                                                           | 55       | 3.8 ± 0.7              | <u>39.67</u><br>39.38    | <u>6.16</u><br>5.78 | <u>6.20</u><br>5.74 |
| IV         | Co | BIS-TRIS | 1 : 2        | C <sub>24</sub> H <sub>44</sub> N <sub>2</sub> O <sub>15</sub> Co <sub>2</sub> [Cu <sub>2</sub> (BIS-TRIS) <sub>2</sub> (Трф)] · H <sub>2</sub> O         | 71       | 2.6 ± 0.4              | <u>39.84</u><br>39.61    | <u>6.31</u><br>6.09 | <u>4.18</u><br>3.85 |
| V          |    | TEA      | 1 : 2        | C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>11</sub> Co <sub>2</sub> [Co <sub>2</sub> (TEA) <sub>2</sub> (Трф)] · H <sub>2</sub> O              | 59       | 2.9 ± 0.5              | <u>40.58</u><br>40.15    | <u>6.33</u><br>6.06 | <u>4.59</u><br>4.68 |
| VI         |    | DEA      | 1 : 2        | C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub> Co [Co(DEA) <sub>2</sub> (Трф)] · H <sub>2</sub> O                                          | 61       | 3.8 ± 0.2              | <u>42.82</u><br>42.58    | <u>6.75</u><br>6.25 | <u>6.55</u><br>6.21 |
| VIIa       |    | TRIS     | 1 : 2        | C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>12</sub> Co [Co(TRIS) <sub>2</sub> (Трф)] · 2H <sub>2</sub> O                                       | 64       | 3.4 ± 0.4              | <u>37.92</u><br>38.33    | <u>6.33</u><br>6.03 | <u>5.30</u><br>5.59 |
| VIIб       | Zn | TRIS     | 1 : 3        |                                                                                                                                                           | 57       | 3.7 ± 0.3              | <u>38.46</u><br>38.33    | <u>6.47</u><br>6.03 | <u>5.63</u><br>5.59 |
| VIII       |    | BIS-TRIS | 1 : 2        | C <sub>24</sub> H <sub>44</sub> N <sub>2</sub> O <sub>15</sub> Co <sub>2</sub> [Co <sub>2</sub> (BIS-TRIS) <sub>2</sub> (Трф)] · H <sub>2</sub> O         | 70       | 2.4 ± 0.6              | <u>40.43</u><br>40.12    | <u>6.45</u><br>6.17 | <u>4.13</u><br>3.90 |
| IX         |    | TEA      | 1 : 2        | C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> N <sub>2</sub> O <sub>14</sub> Zn <sub>2</sub> [Zn <sub>2</sub> (TEA) <sub>2</sub> (Трф)] · 4H <sub>2</sub> O             | 53       | 10.8 ± 0.3             | <u>36.59</u><br>36.11    | <u>6.29</u><br>6.36 | <u>4.26</u><br>4.21 |
| X          | Zn | DEA      | 1 : 2        | C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Zn [Zn(DEA) <sub>2</sub> (Трф)]                                                             | 63       | 0.6 ± 0.4              | <u>43.92</u><br>43.70    | <u>5.97</u><br>5.96 | <u>6.49</u><br>6.37 |
| XIa        |    | TRIS     | 1 : 2        | C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>12</sub> Zn [Zn(TRIS) <sub>2</sub> (Трф)] · 2H <sub>2</sub> O                                       | 59       | 3.6 ± 0.5              | <u>37.72</u><br>37.84    | <u>6.37</u><br>5.96 | <u>5.81</u><br>5.52 |
| XIб        |    | TRIS     | 1 : 3        |                                                                                                                                                           | 62       | 3.9 ± 0.4              | <u>37.63</u><br>37.84    | <u>6.25</u><br>5.96 | <u>5.64</u><br>5.52 |
| XII        |    | BIS-TRIS | 1 : 2        | C <sub>24</sub> H <sub>46</sub> N <sub>2</sub> O <sub>16</sub> Zn <sub>2</sub> [Zn <sub>2</sub> (BIS-TRIS) <sub>2</sub> (Трф)] · 2H <sub>2</sub> O        | 57       | 5.0 ± 0.7              | <u>38.64</u><br>38.47    | <u>6.41</u><br>6.19 | <u>4.06</u><br>3.74 |

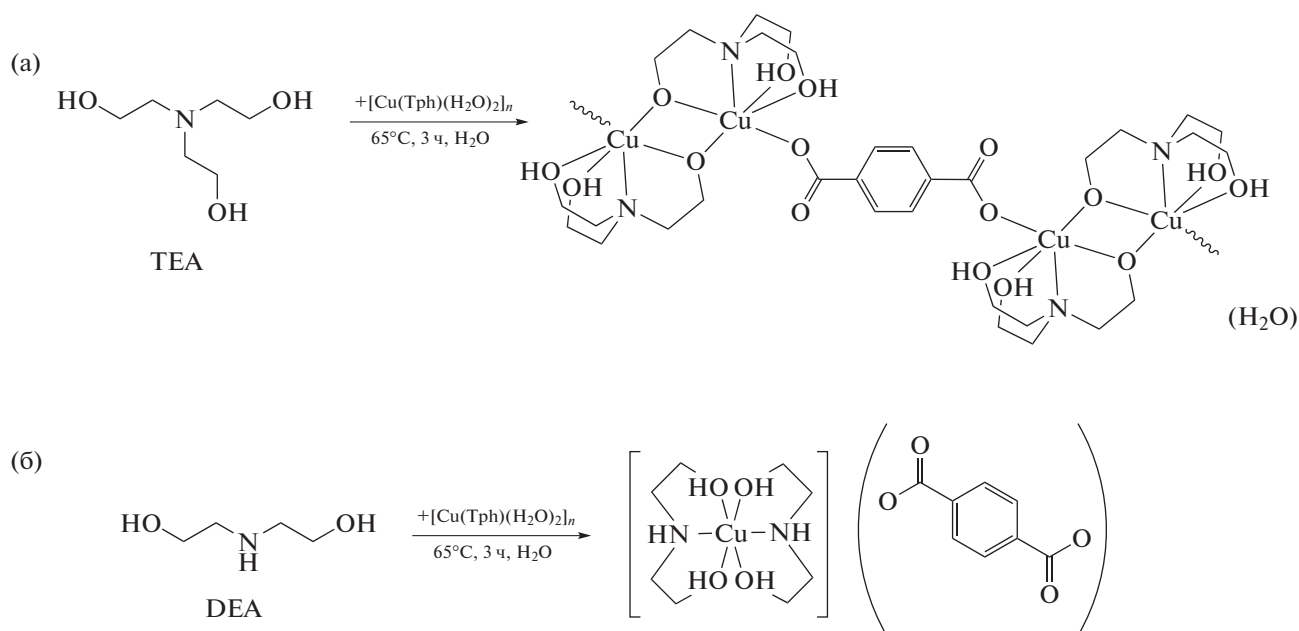


Схема 2.

ИК-спектры комплексов I–XII характеризуются наличием уширенных полос в области 3435–3321 см<sup>–1</sup>, которые относятся к валентным колебаниям  $\nu(\text{NH})$  и  $\nu(\text{NH}_2)$  групп DEA и TRIS лигандов, а также к колебаниям  $\nu(\text{OH})$  групп гидроксиалкиламинов и молекул воды. Полосы при значениях волнового числа 2977–2828 см<sup>–1</sup> связаны с валентными колебаниями  $\nu(\text{CH}_2)$  и  $\nu(\text{CH})$  групп гидроксиалкиламинов и терефталат лигандов. Асимметричные и симметричные валентные колебания  $\nu(\text{COO}^-)$  групп терефталат аниона проявляются в диапазонах 1581–1557 и 1402–1375 см<sup>–1</sup> соответственно. Валентные колебания ароматического кольца проявляются в области 1641–1422 см<sup>–1</sup>. Данные ИК-спектроскопии комплексов I–XII представлены в табл. 3.

Переход от терефталатов меди(II), кобальта(II) и цинка к комплексам I–XII приводит к тому, что во всех масс-спектрах (электроспрей) конечных продуктов I–XII появляются новые пики, характерные для гидроксиалкиламинов:  $[\text{TEA} + \text{H}]^+$  ( $m/z$  150.11),  $[\text{DEA} + \text{H}]^+$  ( $m/z$  106.09),  $[\text{TRIS} + \text{H}]^+$  ( $m/z$  122.08) и  $[\text{BIS-TRIS} + \text{H}]^+$  ( $m/z$  210.13). Кроме того, присутствует ряд индивидуальных пиков, соответствующих фрагментам следующих ионов:  $[\text{M}(\text{HAA})]^+$ ,  $[\text{M}(\text{HAA}) + \text{H}_2\text{O}]^+$ ,  $[\text{M}(\text{HAA})_2]^+$ ,  $[\text{M}(\text{HAA})_2 + \text{H}_2\text{O}]^+$ ,  $[\text{M}(\text{Trp})(\text{HAA}) + \text{H}]^+$  и др., где  $\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Zn}$ ;  $\text{HAA} = \text{TEA}, \text{DEA}, \text{TRIS}$  и  $\text{BIS-TRIS}$ . Это подтверждает, что взаимодействие приводит к образованию новых координационных соединений, содержащих в качестве лигандов TEA, DEA, TRIS или BIS-TRIS.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) комплексов I–XII в сравнении с исходными терефталатами биогенных металлов представлены на рис. 1. ЭСП всех комплексов I–XII существенно отличаются от исходных, что свидетельствует об изменении координации атома металла после взаимодействия с гидроксиалкиламинами. В исследуемом интервале длин волн все комплексы характеризуются интенсивными полосами поглощения с максимумом в области 320–340 нм, связанные с внутрилигандным переносом заряда лиганда Trp. Уширенные малоинтенсивные полосы после 600 нм в ЭСП комплексов меди(II) I–IV связаны с  $d-d$ -переходами Cu(II), которые характерны для октаэдрической геометрии. Проявление данных максимумов является результатом перехода  ${}^2E \rightarrow {}^2B_1$ . Тогда как комплексы с тригонально-бипирамидной координацией показывают максимумы в области от 800 нм [35]. В ЭСП комплексов Co(II) V–VIII также наблюдаются уширенные полосы в видимой области (520–580 нм), связанные с  $d-d$ -переходом металла ( ${}^4T_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4T_{2g}(\text{P})$ ). Характер спектров поглощения комплексов V–VIII типичен для высокоспиновых соединений кобальта(II) в октаэдрической координации [36]. Поскольку атом цинка(II) имеет электронную конфигурацию  $d^{10}$ , в ЭСП комплексов IX–XII в видимой области не наблюдается полос, соответствующих  $d-d$ -переходам [37, 38].

На основании полученного массива экспериментальных данных (элементный состав, ИК, ЭСП) в совокупности с литературными данными

Таблица 3. Данные ИК-спектроскопии комплексов I–XII

| Комплекс | $\nu(\text{OH})$ , $\nu(\text{NH}_2)$<br>$\nu(\text{NH})$ | $\nu(\text{CH}_2)$ , $\nu(\text{CH})$ | $\nu(\text{C}_{\text{Ar}})$ | $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ | $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ |
|----------|-----------------------------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| I        | 3435                                                      | 2977, 2953, 2902, 2869                | 1472, 1452                  | 1571                            | 1381                           |
| II       | 3399                                                      | 2963, 2886, 2832                      | 1487, 1422                  | 1569                            | 1376                           |
| IIIa     | 3321                                                      | 2947, 2919, 2875                      | 1610, 1462                  | 1560                            | 1380                           |
| IIIб     | 3350                                                      | 2947, 2919, 2847                      | 1610, 1462                  | 1560                            | 1380                           |
| IV       | 3370                                                      | 2928, 2883, 2836                      | 1475, 1446                  | 1581                            | 1383                           |
| V        | 3368                                                      | 2932, 2897, 2832                      | 1485, 1457                  | 1574                            | 1402                           |
| VI       | 3341                                                      | 2940, 2828                            | 1641, 1472, 1449            | 1565                            | 1379                           |
| VIIa     | 3340                                                      | 2944, 2921, 2882                      | 1610, 1456, 1437            | 1557                            | 1379                           |
| VIIб     | 3370                                                      | 2937, 2881, 2831                      | 1610, 1462                  | 1561                            | 1382                           |
| VIII     | 3370                                                      | 2928, 2883, 2836                      | 1475, 1446                  | 1581                            | 1383                           |
| IX       | 3364                                                      | 2969, 2932, 2897, 2830                | 1485, 1451                  | 1563                            | 1384                           |
| X        | 3341                                                      | 2932, 2844                            | 1641, 1468, 1448            | 1561                            | 1376                           |
| XIa      | 3348                                                      | 2945, 2919, 2844                      | 1610, 1461                  | 1562                            | 1380                           |
| XIб      | 3349                                                      | 2943, 2920, 2851                      | 1610, 1482                  | 1560                            | 1381                           |
| XII      | 3350                                                      | 2964, 2925, 2886                      | 1461, 1442                  | 1562                            | 1375                           |

о строении комплексов гидроксиалкиламинов [7–16, 19, 34] был предложен предполагаемый состав комплексов I–XII (табл. 2).

Структура комплекса I, синтезированного взаимодействием ТЕА с  $[\text{Cu}(\text{Trh})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ , была исследована методом рентгеноструктурного анализа. Строение комплекса соответствует структуре координационного полимера (рис. 2). Каждый атом меди(II) гексакоординирован атомом азота и тремя атомами кислорода от одного лиганда ТЕА, атомом кислорода депротонированной ветви второго лиганда ТЕА и атомом кислорода группы  $\text{COO}^-$  лиганда Trh. Два депротонированных атома кислорода от двух лигандов ТЕА выступают мостиковыми лигандами, связывая два атома меди с

образованием цикла  $\text{—Cu—O—Cu—O—}$ . Расстояние  $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$  составляет 2.9043(3) Å. Лиганды Trh выступают линкерами, которые связывают фрагменты  $\{\text{Cu}_2(\text{TEA})_2\}$  в бесконечные цепи, выстроенные вдоль оси *c* (рис. 3). Молекулы воды дополнительно стабилизируют кристаллическую структуру комплекса, образуя водородные связи с гидроксильными группами ТЕА из соседних полимерных цепей (табл. 4).

Следует отметить, что комплекс с аналогичной структурой был получен в [39] в результате взаимодействия водных растворов  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ , ТЕА, NaOH с терефталевой кислотой в водном растворе NaOH. Таким образом, вне зависимости от способа синтеза образование биядерного по-

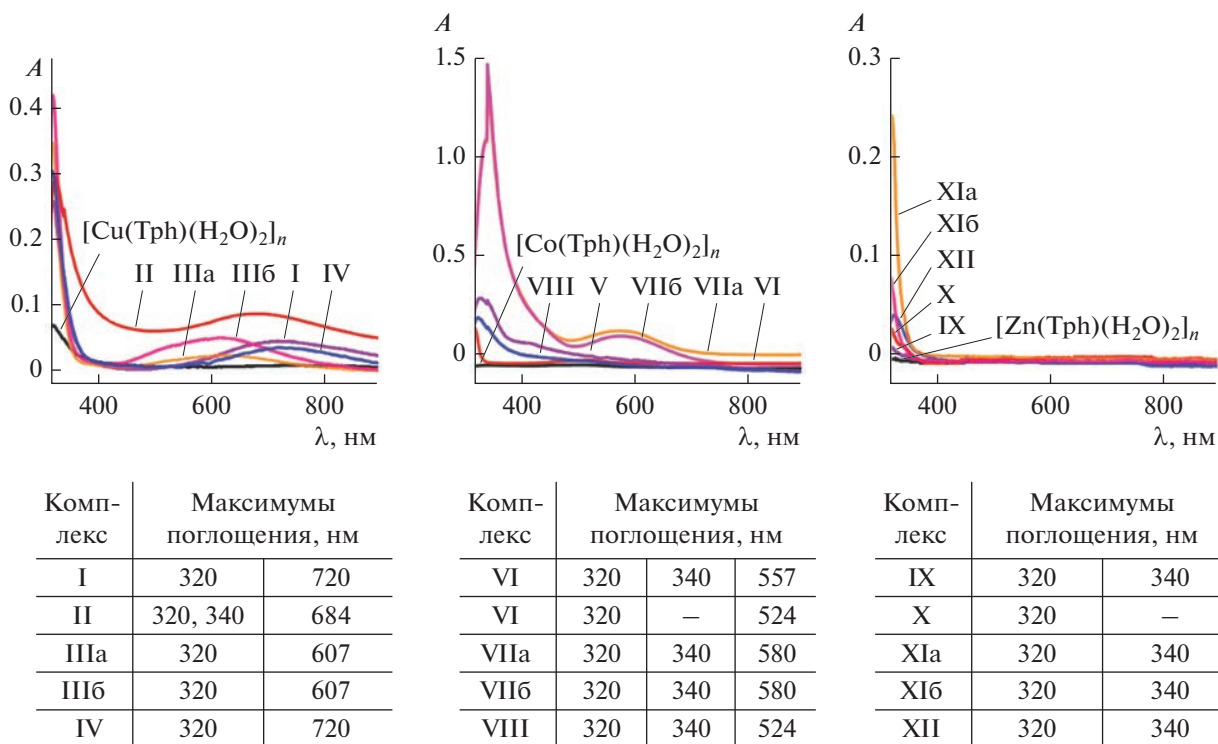


Рис. 1. ЭСП исходных  $[M(\text{Tph})(\text{H}_2\text{O})_m]_n$  ( $M = \text{Cu(II)}, \text{Co(II)}, \text{Zn(II)}, m = 1, 2$ ) и комплексов I–XII.

лимерного комплекса  $[\text{Cu}_2(\text{TEA})_2(\text{Tph})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$  наиболее вероятно.

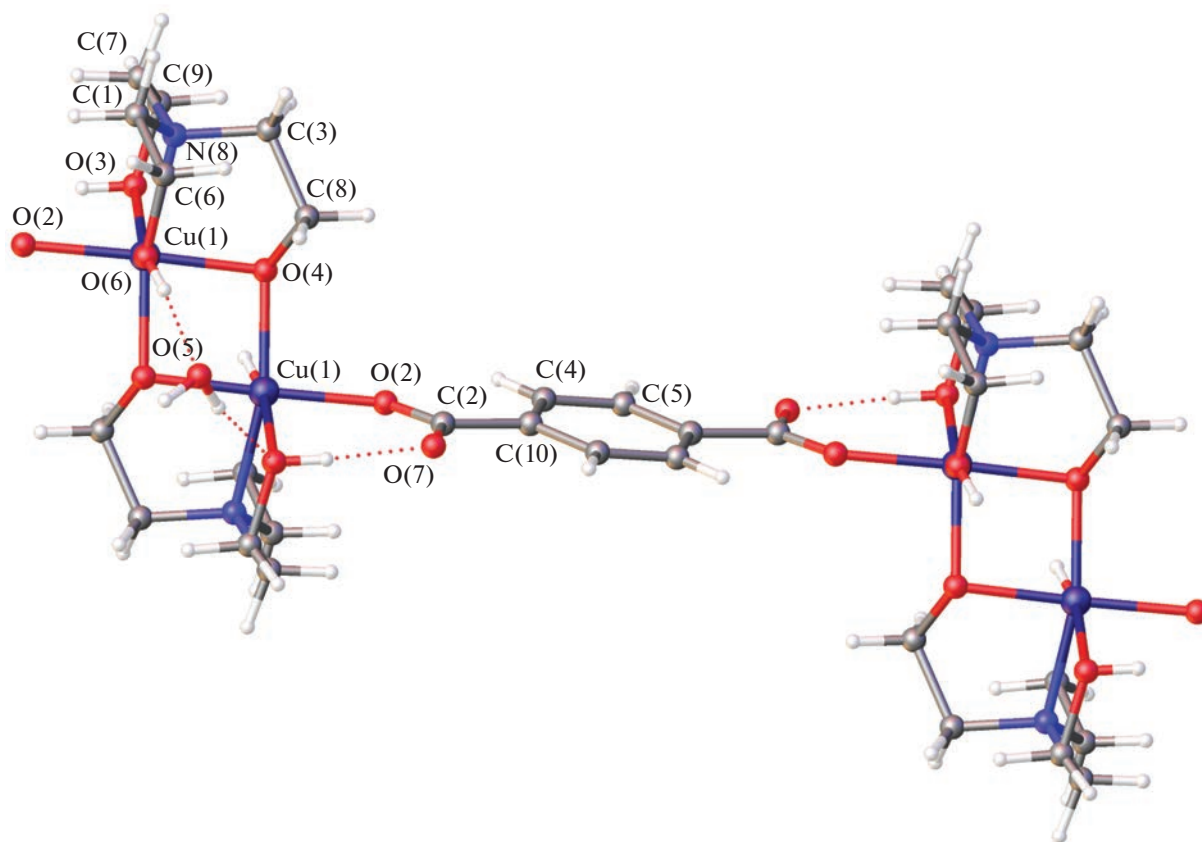
Термические свойства некоторых синтезированных комплексов были исследованы в интервале температур 40–700°C. Начало термической деструкции всех исследуемых соединений наступает до 210°C. Среди них наиболее термически устойчивыми оказались комплексы с лигандом BIS-TRIS (IV, VIII, XII). Аналогичная тенденция наблюдалась и для комплексов пиромеллитатов Cu(II), Co(II) и Ni(II) с гидроксикалами [19]. Характер термической деструкции исследуе-

мых соединений типичен для комплексов гидроксикаламинов [9, 14, 40]. Перед началом термической деструкции комплексы с TEA, DEA и BIS-TRIS претерпевают процесс плавления, на кривой ДСК проявляется небольшой эндотермический эффект в интервале температур 125–165°C. Исключением являются комплексы с TRIS, которые начинают активно терять массу без плавления. На кривых термогравиметрического анализа можно выделить несколько стадий потери массы, сопровождающихся небольшими экзо- или эндотермическими эффектами в обла-

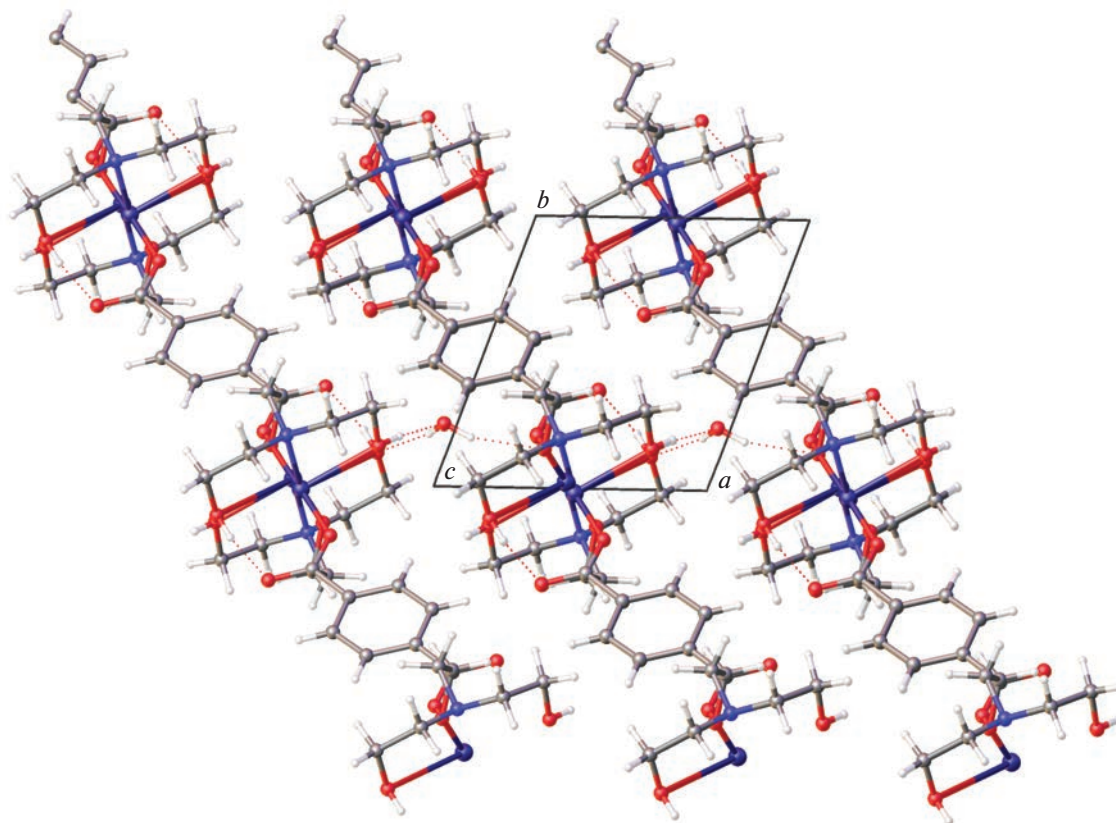
Таблица 4. Геометрические параметры водородных связей в комплексе I

| D–H...A       | Расстояние, Å |       |          | Угол D–H...A, град |
|---------------|---------------|-------|----------|--------------------|
|               | D–H           | H...A | D...A    |                    |
| O(5)–H...O(3) | 0.80          | 2.04  | 2.819(2) | 166(3)             |
| O(5)–H...O(4) | 0.82          | 2.11  | 2.886(2) | 159(3)             |
| O(6)–H...O(5) | 0.83          | 1.86  | 2.680(2) | 172(3)             |
| O(3)–H...O(7) | 0.83          | 1.78  | 2.601(2) | 170(3)             |





**Рис. 2.** Молекулярная структура биядерного комплекса I.



**Рис. 3. Фрагмент упаковки в кристалле I.**

сти 190–303°C на первой стадии и сильными экзотермическими эффектами на заключительной стадии в интервале температур 336–565°C, соответствующие процессу горения органических фрагментов.

Таким образом, впервые было исследовано взаимодействие терефталатов Cu(II), Co(II) и Zn(II) с полидентатными N,O-донорными лигандами: TEA, DEA, TRIS и BIS-TRIS. Показано, что взаимодействие с гидроксиалкиламинами может приводить к образованию биядерных комплексов полимерного строения или катионных моноядерных комплексов в зависимости от исходного гидроксиалкиламина. Вне зависимости от строения начало термической деструкции комплексов с гидроксиалкиламинами наступает до 210°C. Синтезированный полимерный комплекс  $[Cu_2(TEA)_2(Tph)]_n \cdot H_2O$  относится к металл-органическим каркасным структурам и образуется в результате диссоциации двух TEA лигандов по одной гидроксиэтильной ветви, которая выступает мостиковым лигандом.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят ресурсные центры СПбГУ “Оптические и лазерные методы исследования вещества”, “Рентгенодифракционные методы исследования” и “Методы анализа состава вещества” за использование оборудования для исследования состава и строения синтезированных соединений.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии силикатов РАН при поддержке Минобрнауки России (тема № 0081-2022-0005).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воронков, М.Г., Барышник В.П. // Вест. РАН. 2010. Т. 80. № 11. С. 985 (Voronkov M.G., Baryshnik V.P. // Her. Russ. Acad. Sci. 2010. V. 80. № 6. P. 514).
2. Кондратенко Ю.А., Кочина Т.А. // Журн. общ. хим. 2021. Т. 91. № 12. С. 1807 (Kondratenko Yu.A., Kochina T.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2021. V. 91. P. 2331). <https://doi.org/10.1134/S107036322112001X>
3. Adamovich S.N. // Appl. Organometal Chem. 2019. V. 33. e4940
4. Адамович С.Н., Оборина Е.Н. // Изв. АН. Сер. хим. 2019. № 9. С. 1723 (Adamovich S.N., Oborina E.N. // Russ. Chem. Bull. 2019. V. 68. № 9. P. 1723). <https://doi.org/10.1007/s11172-019-2616-y>
5. Колесникова О.П., Мирскова А.Н., Адамович С.Н. и др. // Бюлл. СО РАН. 2009. Т. 29. № 6. С. 73.
6. Kumar R., Obrat S., Kaur A. et al. // New J. Chem. 2014. V. 38. P. 1186.
7. Adamovich S.N., Ushakov I.A., Oborina E.N. et al. // J. Mol. Liq. 2022. V. 358. P. 119213.
8. Ibragimov A.B. // Acta Crystallogr. E. 2016. V. 72. P. 643.
9. Kondratenko Y.A., Ugolkov V.L., Vlasov D.Yu. et al. // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. P. 639.
10. Kumar R., Obrat S., Kaur A. et al. // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 59248.
11. Ashurov J.M., Ibragimov A.B., Ibragimov B.T. // Polyhedron. 2015. V. 102. P. 441.
12. Yesilela O.Z., Olmez H., Ucar I. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2005. V. 631. № 15. P. 3100.
13. Ибрагимов А.Б., Ашууров Ж.М., Ибрагимов А.Б. и др. // Журн. неорг. химии. 2017. Т. 62. № 4. С. 436 (Ibragimov A.B., Zakirov B.S., Ashurov Z.M. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 4. P. 439). <https://doi.org/10.7868/S0044457X17040067>
14. Kondratenko Y., Zolotarev A.A., Ignatyev I. et al. // Transition. Met. Chem. 2020. V. 45. P. 71.
15. Sharma R.P., Saini A., Venugopalan P. et al. // New J. Chem. 2014. V. 38. № 2. P. 574.
16. Topcu Y., Andac O., Yilmaz V. et al. // J. Coord. Chem. 2002. V. 55. № 7. P. 805.
17. Ming C.L., Zhao Y., Yu B. et al. // Bull. Korean Chem. Soc. 2014. V. 35. P. 3349.
18. Majumder A., Gramlich V., Rosair G.M. et al. // Cryst. Growth Des. 2006. V. 6. P. 2355.
19. Kondratenko Y.A., Zavyalova D.A., Arsentev M.Y. et al. // Cryst. Growth Des. 2022. V. 22. P. 6886.
20. Karabach Y.Y., Kirillov A.M., Guedes da Silva M.F.C. et al. // Cryst. Growth Des. 2006. V. 6. P. 2200.
21. Karabach Y.Y., Kirillov A.M., Haukka M. et al. // J. Inorg. Biochem. 2008. V. 102. P. 1190.
22. Liu Y., Gao P., Huang C. et al. // Sci. China Chem. 2015. V. 58. P. 1553.
23. Cai F., Wang Q., Chen X. et al. // Biosens. Bioelectron. 2017. V. 98. P. 310.
24. Tao J., Tong M.L., Chen X.M. // Dalton Trans. 2000. V. 20. P. 3669.
25. Чеплакова А.М., Коваленко К.А., Шестопалов М.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2014. № 7. С. 1487 (Cheplakova A.M., Kovalenko K.A., Shestopalov M.A. // Russ. Chem. Bull. 2014. V. 63. № 7. P. 1487).
26. Коваленко К.А., Дыбцев Д.Н., Лебедкин С.Ф. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2010. № 4. С. 727 (Kovalenko K.A., Dybtsev D.N., Fedin V.P. et al. // Russ. Chem. Bull. 2010. V. 59. № 4. P. 741).
27. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. P. 112.
28. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339.
29. CrysAlis Pro A. T. Version 1.171.36.20 (release 27-06-2012).

30. *Zhu L., Yao K.L., Liu Z.L.* // *Physica. B.* 2005. V. 370. P. 104.
31. *Kaduk J.A.* // *Acta Crystallogr. B.* 2002. V. 58. P. 815.
32. *Kurmoo M., Kumagai H., Green M.A. et al.* // *J. Solid State Chem.* 2001. V. 159. № 2. P. 343.
33. *Yang S.Y., Long L.S., Huang R.B. et al.* // *Main Group Met. Chem.* 2001. V. 25. № 5. P. 329.
34. *Li Y.P., Sun D., Ming J. et al.* // *Acta Crystallogr. E.* 2014. V. 70. P. 372.
35. *Massoud S.S., Mautner F.A., Vicente R. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2006. V. 359. № 5. P. 1489.
36. *Jyothi N., Ganji N., Daravath S. et al.* // *J. Mol. Struct.* 2020. V. 1207. № 127799.
37. *Rahmouni N.T., Bensiradj N.H., Megatli S.A. et al.* // *Spectrochim. Acta. A.* 2019. V. 213. P. 235.
38. *Tavassoli M., Montazerzohori M., Naghiha R. et al.* // *Mater. Sci. Eng. C.* 2020. V. 110.
39. *Kirillov A.M., Kopylovich M.N., Kirillova M.V. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. V. 44. P. 4345.
40. *Yilmaz V.T., Topcu Y., Karadag A.* // *Thermochim. Acta.* 2002. V. 383. P. 129.