



УДК 541.49:546.273'16

SYNTHESIS, STOICHIOMETRY AND STRUCTURE OF HETEROLIGAND TETRAFLUOROBORATE COMPLEXES OF Cu(II), Zn(II) AND Cd(II) WITH BENZOTRIAZOLE**СИНТЕЗ, СКЛАД І БУДОВА РІЗНОЛІГАНДНИХ ТЕТРАФТОРОБОРАТНИХ КОМПЛЕКСІВ Cu(II), Zn(II) І Cd(II) З БЕНЗОТРІАЗОЛОМ****Shestakova M.V. / Шестакова М.В.***c.s.s., as.prof. / к.х.н., доц.***Halaktionova N.P. / Галактіонова Н.П.***assistant / асистент**Odessa National Maritime University, Mechnikova str. 34, Odessa, 65029**Одеський національний морської університет, вул. Мечникова, 34, Одеса, 65029***Chebotařov A.N. / Чеботарьов О.М.***c.s.s., as.prof. / к.х.н., доц.**Odessa I.I. Mechnikov National University, Dvoryanskaya str. 2, Odessa, 65082**Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082*

Анотація. *Препаративним шляхом синтезовано комплексні різнолігандні тетрафтороборати Cu (II), Zn (II) та Cd (II) з бензотріазолом. Встановлена залежність складу сполук, що утворюються, від умов синтезу. За допомогою рентгеноструктурного аналізу визначено будову синтезованих сполук. Встановлено зовнішньосферний характер координації тетрафтороборат-іона.*

Ключові слова: *синтез, тетрафтороборат, бензотріазол, різнолігандний комплекс.*

Вступ.

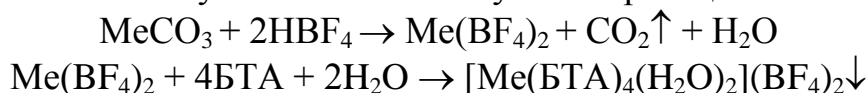
Комплексні тетрафтороборати металів з нітрогенвмісними органічними основами мають цікавий комплекс фізико-хімічних властивостей і давно є об'єктами інтенсивних досліджень [1-3]. Розглядається можливість використання подібних сполук в якості активних добавок до флюсів для паяння алюмінію і композиційних матеріалів на його основі [4, 5]. Так як відомості про склад, будову і властивості цих сполук мають істотне значення для розуміння механізму дії їх як активних добавок, нами виконано в цьому напрямку систематичне дослідження [6-8], в ході якого синтезовані сполуки загального складу $[Me(BTA)_6](BF_4)_2$ та $[Me(BTA)_4(H_2O)_2](BF_4)_2$, где Me – Cu(II), Zn(II), Cd(II), БТА – бензотріазол. Умови синтезу і результати рентгеноструктурного дослідження зазначених координаційних сполук є предметом обговорення цієї роботи.

Основний текст.

Синтез тетрафтороборатних сполук здійснювали з розрахунком на 10 г готового продукту. Карбонат відповідного металу розчиняли в тетрафтороборній кислоті (щоб уникнути гідролізу тетрафтороборатом-іона використовували концентровану тетрафтороборну кислоту) в стехіометричних кількостях з наступним додаванням розчиненого в метанолі БТА в співвідношеннях метал:органічний ліганд 1:2, 1:4, 1:6. Реакційну суміш нагрівали на водяній бані при 60⁰С протягом 1 години, а потім залишали на 1 добу. Виділені осаді фільтрували, промивали діетиловим ефіром, висушували в вакуум-ексикаторі над CaCl₂ до постійної маси.



Загалом синтез може бути описаний наступними реакціями:



Результати хімічного та атомно-абсорбційного аналізу свідчать, що при синтезі реалізуються продукти складу $[\text{Me}(\text{БТА})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$:

Для $[\text{Cu}(\text{БТА})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$

Знайдено, %: Cu 8.62, В 2.95, С 38.55, N 22.37, Н 3.11.

Обчислено, %: Cu 8.53, В 2.93, С 38.40, N 22.57, Н 3.20.

Для $[\text{Zn}(\text{БТА})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$

Знайдено, %: Zn 8.74, В 2.88, С 38.12, N 22.32, Н 3.22.

Обчислено, %: Zn 8.66, В 2.93, С 38.35, N 22.37, Н 3.19.

Для $[\text{Cd}(\text{БТА})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$

Знайдено, %: Cd 14.32, В 2.69, С 36.12, N 20.94, Н 3.16.

Обчислено, %: Cd 14.25, В 2.75, С 36.00, N 21.00, Н 3.00.

При синтезі комплексів з подальшим випаровуванням отриманих розчинів вирощені кристали, придатні для рентгеноструктурного дослідження.

При синтезі з додаванням БТА у сухому вигляді без попереднього розчинення у метанолі синтезовані комплекси загального складу $[\text{Me}(\text{БТА})_6](\text{BF}_4)_2$. Результати хімічного аналізу наведено нижче.

Для $[\text{Cu}(\text{БТА})_6](\text{BF}_4)_2$

Знайдено, %: Cu 6.83, В 2.22, С 45.29, N 26.15, Н 3.27.

Обчислено, %: Cu 6.72, В 2.30, С 45.34, N 26.45, Н 3.15.

Для $[\text{Zn}(\text{БТА})_6](\text{BF}_4)_2$

Знайдено, %: Zn 6.78, В 2.35, С 45.36, N 26.29, Н 3.30

Обчислено, %: Zn 6.82, В 2.31, С 45.43, N 26.42, Н 3.15.

Для $[\text{Cd}(\text{БТА})_6](\text{BF}_4)_2$

Знайдено, %: Cd 11.25, В 2.18, С 43.22, N 25.07, Н 2.88.

Обчислено, %: Cu 11.19, В 2.16, С 43.17, N 25.18, Н 2.99.

Перекристалізація синтезованих гомолігандних сполук з метанолу приводила до отримання різнолігандних тетрафтороборатів загального складу $[\text{Me}(\text{БТА})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$.

Синтезовані сполуки загального складу $[\text{Me}(\text{БТА})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$ представляють собою продукти, окрашені для міді, досить стійкі на повітрі. Отримані сполуки практично не розчинні у воді і в ряді розчинників різної природи.

Рентгеноструктурне дослідження монокристалів сполук $[\text{Me}(\text{БТА})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$ проведено при кімнатній температурі на автоматичному чотирьохкružному дифрактометрі Enraf-Nonius CAD-4 ($\lambda\text{CuK}\alpha$ - випромінювання, графітовий монохроматор, $\omega/2\theta$ сканування, $\theta_{\text{макс}} 60^\circ$, сегмент сфери $0 \leq h \leq 14$, $0 \leq k \leq 14$, $-18 \leq l \leq 17$). Рентгеноструктурний аналіз кристалів показав, що комплекси Cu, Zn і Cd ізоструктурні. Тому в подальшому вивчався лише тетрафтороборатний комплекс Cu(II). Для сполук Zn і Cd були визначені тільки параметри елементарної комірки.



Для визначення параметрів елементарної комірки і матриці орієнтації кристала $[\text{Cu}(\text{БТА})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$ було використано 22 рефлекса с $25.4 < \theta < 32.8^\circ$. Всього було зібрано 2158 відображень, з яких 2055 є незалежними (R-фактор усереднення 0.0563). Структура розшифрована прямим методом і уточнена методом найменших квадратів в полноматричному анізотропном наближенні з використанням програм SHELXS і SHELXL93. В уточненні використано 2009 відображень з $I > 2\sigma(I)$ (272 уточнюваних параметра, число відображень на параметр 7.39, використана вагова схема $\omega = 1/[\sigma^2(\text{Fo}^2) + (0.0899\text{P})^2]$, де $\text{P} = (\text{Fo}^2 + 2\text{Fc}^2)/3$, відношення максимального (середнього) зсуву до похибки в останньому циклі 0.125 (0.011)). Була включена поправка на аномальне розсіяння; поправки на поглинання не вносилися. Всі атоми гідрогену виявлено об'єктивно і уточнені ізотропно. Остаточні значення факторів розбіжності $R_1(\text{F})$ 0.0390 і $R_w(\text{F}^2)$ 0.1073, GOF 1.082. Залишкова електронна щільність з разностного ряду Фур'є після останнього циклу уточнення 0.32 і $-0.57 \text{ e}/\text{Å}^3$.

Кристали $[\text{Zn}(\text{БТА})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$ і $[\text{Cd}(\text{БТА})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$ блідо-рожевого кольору, моноклінні. При 25°C для $[\text{Zn}(\text{БТА})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$ a 13.712(2), b 13.363(2), c 16.864(2) Å, β 102.95(1), V 3010.6(6). Для $[\text{Cd}(\text{БТА})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$ a 13.892(2), b 13.433(2), c 17.08(2) Å, β 103.45(1), V 3100.5(3).

Кристали сполуки $[\text{Cu}(\text{БТА})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$ темно-синього кольору (розміри дослідженого зразка $0.50 \times 0.42 \times 0.35$), моноклінні. При 25°C a 13.759(2), b 13.329(2), c 16.616(2) Å, β 103.62(1)°, V 2961.6(7) Å³, Z 4, $d_{\text{ввч}}$ 1.68 г/см³, μ 1.944 мм⁻¹, $F(000)$ 1516, просторова група $C2/c$ (№ 15).

Встановлено, що в кристалічному стані дана сполука має іонну структуру, складається з комплексних метало-катионів та аніонів BF_4^- (рис. 1).

Атом міді знаходиться в центрі симетрії і має координацію тетрагональної біпіраміди (координаційний поліедр CuN_4O_2). Максимальне відхилення валентних кутів від ідеальних значень при атомі міді не перевищує 1° . В екваторіальній площині поліедра Cu знаходяться чотири атома N чотирьох бензтриазольних лігандів (відстані $\text{Cu-N}(3)$ 2.003(2), $\text{Cu-N}(6)$ 2.086(2) Å), в аксіальних положеннях - два атома O молекул води (відстань $\text{Cu-O}(1)$ 2.406(2) Å). В силу умови центросиметричності кути $\text{O}(1)\text{-Cu}(1)\text{-O}(1')$, $\text{N}(3)\text{-Cu-N}(3')$ і $\text{N}(6)\text{-Cu-N}(6')$ складають 180° . В екваторіальній площині знаходяться чотири бензтриазольних фрагмента (відстані $\text{Cu-N}(3)$ 2.003(2), $\text{Cu-N}(6)$ 2.086(2) Å), а в осьових положеннях розташовані молекули води (відстань $\text{Cu-O}(1)$ 2.406(2) Å).

В даному комплексі спостерігається взаємодія катионної і аніонних угруповань за допомогою водневих зв'язків $\text{O}(1)\text{-H}(1)\cdots\text{F}(3)$ і $\text{N}(4)\text{-H}(4\text{N})\cdots\text{F}(1)$ з параметрами: $\text{F}(3)\cdots\text{O}(1)$ 3.044(4), $\text{F}(3)\cdots\text{H}(2\text{O})$ 2.14(2), $\text{O}(1)\text{-H}(2\text{O})$ 0.96(2) Å, $\text{O}(1)\text{-H}\cdots\text{F}(3)$ $156(2)^\circ$ і $\text{N}(4)\cdots\text{F}(1)$ 2.780(4), $\text{F}(1)\cdots\text{H}(4\text{N})$ 2.11(2), $\text{N}(4)\text{-H}(4\text{N})$ 0.86(2) Å, $\text{N}(4)\text{-H}\cdots\text{F}(1)$ $135(2)^\circ$. У кристалі є також міжмолекулярний H -зв'язок, причому аніони BF_4^- виконують мостикову функцію, зшиваючи два сусідніх катіона: $\text{N}(1)\cdots\text{F}(2)$ (1.5-x; 0.5+y; 1.5-z) 2.848(4), $\text{F}(2)\cdots\text{H}(1\text{N})$ 2.15(2), $\text{N}(1)\text{-H}(1\text{N})$ 0.75(2) Å, $\text{N}(1)\text{-H}\cdots\text{F}(2)$ $155(2)^\circ$. На утворення слабких водневих зв'язків

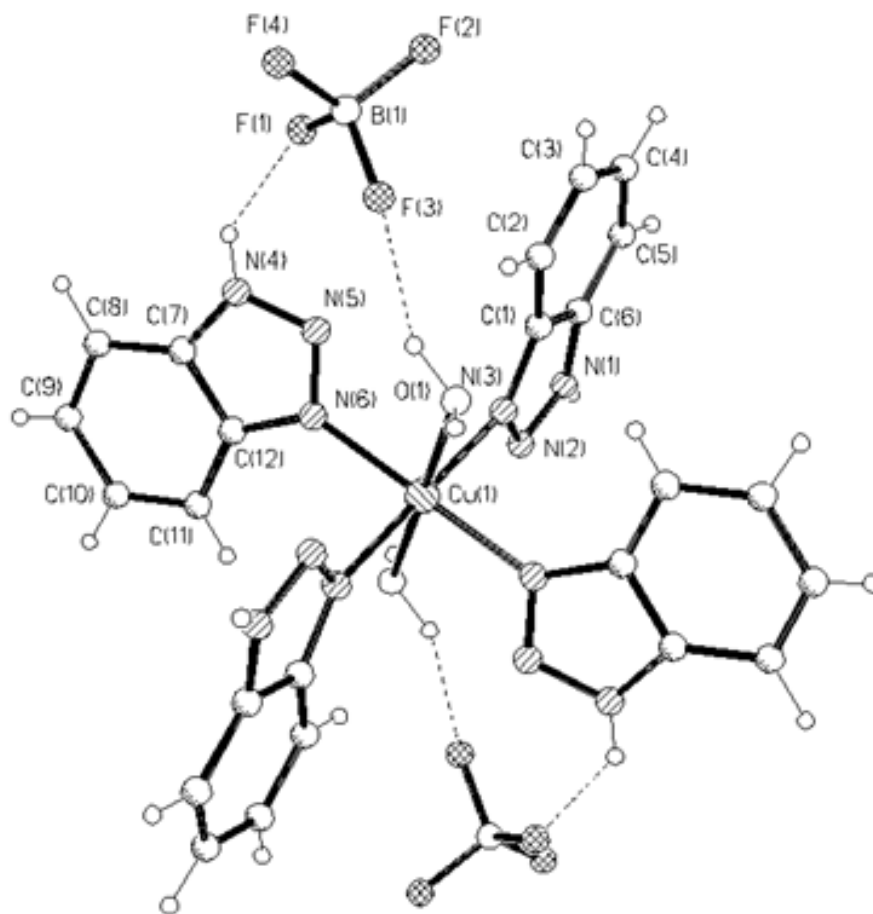


Рис. 1. Структура комплексу $[\text{Cu}(\text{BTA})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$.

F...H-O вказують наступні параметри: $\text{F}(3)\cdots\text{O}(1)$ (2-x; -y; 1-z) 3.106(4), $\text{F}(3)\cdots\text{H}(1\text{O})$ 2.39(2), $\text{O}(1)\cdots\text{H}(1\text{O})$ 0.87(2) Å, $\text{O}(1)\cdots\text{H}\cdots\text{F}(3)$ 140(2)° и $\text{F}(4)\cdots\text{O}(1)$ (2-x; -y; 1-z) 3.108(4), $\text{F}(4)\cdots\text{H}(1\text{O})$ 2.30(2), $\text{O}(1)\cdots\text{H}(1\text{O})$ 0.87(2) Å, $\text{O}(1)\cdots\text{H}\cdots\text{F}(4)$ 156(2)°. Анион BF_4^- має звичайне тетраедричну будову: валентні кути при атомі бору знаходяться в межах 108.6-110.2°, довжини зв'язків B-F варіюють у вузькому інтервалі значень 1.371-1.373(4) Å, теплові коливання порівняно невеликі, що дозволило з достатньою точністю визначити геометричні параметри аниона BF_4^- . Бензотриазольні угруповання характеризуються планарною (в межах 0.011 и 0.007 Å) будовою і утворюють між собою двогранний кут 97.9°. Розподіл довжин зв'язків у цих угрупованнях є характерним для ароматичних систем.

Заключення та висновки.

Таким чином, препаративним шляхом синтезовано різнолігандні тетрафтороборатні комплекси міді (II), цинку (II) і кадмію (II) з бензотриазолом. Показано, що застосування розчинника при синтезі сполук впливає на склад досліджуваних комплексів. Методом рентгеноструктурного аналізу визначена структура синтезованих тетрафтороборатних сполук.

Література:

1. Tomlinson A.A.G. *Crystal and molecular structure of aquobis (ethylenediamine)(tetrafluoroborate) nickel (II) tetrafluoroborate*. J. Chem. Soc.



Dalton Trans., 1972, no15, pp. 1671-1674. <http://dx.doi.org/10.1039/dt9720001671>

2. Foley J., Kennefick D., Phelan D., Tyagi S., Hathaway B. *The crystal structure and electronic properties of catena-bis-(2,2'-bipyridyl)-μ-tetrafluoroborato-copper (II) tetrafluoroborate and catena-bis(2,2'-bipyridyl)-μ-perchlorato-copper (II) perchlorate*. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1983, no 21, pp. 2333-2338. <http://dx.doi.org/10.1039/dt9830002333>

3. Verrosi I.M., Zanolli F.A. *Coordination behaviour of 2-aminobenzophenone toward the copper (II) ion in the presence of low-coordinating coligands*. Inorg. chim. Acta, 1985, vol. 105, no 1, pp. 13-17. [http://dx.doi.org/10.1016/s0020-1693\(00\)85240-8](http://dx.doi.org/10.1016/s0020-1693(00)85240-8)

4. Khorunov V. F. , Sabadash O. M. , Chebotarev A. N. , Shestakova M. V. Complex tetrafluoroborate compounds as activators of fluxes for low-temperature soldering of aluminium // Lectures and Posters of the 5th International Conference "Brazing, High Temperature Brazing and Diffusion Welding". Aachen. - 1998. - P. 200-201.

5. Хорунов В.Ф. Пайка алюминия и разнородных материалов с комплексными тетрафтороборатами / В.Ф. Хорунов, О.М. Сабадаш, А.Н. Чеботарев, М.В. Шестакова // Тр. 1^{ой} Международной научно-практической конференции "Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в сварочном производстве". – Одесса, 2002 – С. 665-670.

6. Шестакова М.В., Чеботарев А.Н. Состав и строение комплексных тетрафтороборатов Zn(II) с изомерными фенилендиаминами // Вісник Одеського національного університету. - 2015. - Т. 20, № 3. - С. 76-79.

7. Чеботарев, А.Н. К проблеме состояния тетрафтороборат-иона в комплексных соединениях с азотсодержащими органическими основаниями / А.Н. Чеботарев, М.В. Шестакова, Т.М. Щербакова // Координационная химия. – 2002. – Т. 28, № 2. – С. 140-143.

8. Shestakova M.V., Chebotarev A.N. Research of composition and structure of complex Cd(II) tetrafluoroborates with phenylenediamines // Праці Одеського політехнічного університету. - 2016. - №1. - С. 101-105.

References:

1. Tomlinson A.A.G. Crystal and molecular structure of aquobis(ethylenediamine)(tetrafluoroborate) nickel (II) tetrafluoroborate. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1972, № 15, p. 1671-1674. <http://dx.doi.org/10.1039/dt9720001671>

2. Foley J., Kennefick D., Phelan D., Tyagi S., Hathaway B. The crystal structure and electronic properties of catena-bis-(2,2'-bipyridyl)-μ-tetrafluoroborato-copper (II) tetrafluoroborate and catena-bis(2,2'-bipyridyl)-μ-perchlorato-copper (II) perchlorate. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1983, № 21, p. 2333-2338. <http://dx.doi.org/10.1039/dt9830002333>

3. Verrosi I.M., Zanolli F.A. Coordination behaviour of 2-aminobenzophenone toward the copper (II) ion in the presence of low-coordinating coligands. Inorg. chim. Acta, 1985, vol. 105, № 1, p. 13-17. [http://dx.doi.org/10.1016/s0020-1693\(00\)85240-8](http://dx.doi.org/10.1016/s0020-1693(00)85240-8)

4. Khorunov V.F., Sabadash O.M., Chebotarev A.N., Shestakova M.V. Complex tetrafluoroborate compounds as activators of fluxes for low-temperature soldering of aluminium // Lectures and Posters of the 5th International Conference "Brazing, High Temperature Brazing and Diffusion Welding". Aachen. - 1998. - P. 200-201.

5. Khorunov V. F., Sabadash O. M., Chebotarev A. N., Shestakova M. V. Пайка алюминия и



raznorodnuch materialov s kompleksnumi tetraftoroboratami [Soldering of aluminium and dissimilar materials with complex tetrafluoroborates]. Trudu 1 Megdunarodnoy nauchno-practicheskoy konferensii "Zashita okrugayushey sredy, zdorovye, bezopasnost v svarochnom proizvodstve" [Proceedings of the 1st International Scientific and Practical Conference "Environmental Protection, Health, Safety in Welding Production"]. – Odessa, 2002 – P. 665-670.

6. Shestakova M.V., Chebotarev A.N. Sostav i stroyeniye complexnukh tetraftoroboratorov Zn(II) s isomernymi phenylendiaminami [Stoichiometry and structure of tetrafluoroborate complexes of Zn(II) with isomeric phenyldiamines]// Visnik Odeskogo nasionalnogo universitetu [Odesa National University Herald]. - 2015. - V. 20, № 3. - P 76-79.

7. Chebotaryov A.N., Shestakova M.V., Scherbakova T.M. K probleme sostoyaniya tetraftoroborat-iona v complexnukh soedineniyakh s azotsodergashimi organicheskimi osnovaiyami [To the tetrafluoroborate-ion state problem in complexes with nitrogen organic bases]. Coordinatsionaya khimiya [Russian Journal of Coordination Chemistry], 2002, vol. 28, № 2, p. 140-143. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1014288219106>

8. Shestakova M.V., Chebotarev A.N. Research of composition and structure of complex Cd(II) tetrafluoroborates with phenylenediamines // Pratsi Odeskogo polytechnichnogo universitetu [Odes'kyi Politechnichniy Universytet Pratsi] - 2016. - №1. - P. 101-105.

Abstract. *The tetrafluoroborate heteroligand complexes of Cu (II), Zn (II) and Cd (II) with benzotriazole have been synthesized. The dependence of the synthesised compounds stoichiometry on the conditions of synthesis has been established. The investigation of the structure of synthesized compounds has been carried out by single crystal X-ray diffraction method. The outer-sphere coordination of tetrafluoroborate-ion is determined.*

Keywords: *synthesis, tetrafluoroborate, benzotriazole, heteroligand complex.*

Стаття відправлена: 29.10.2018 р.
Шестакова М.В.