

УДК 546.562 + 547.288.3 + 548.737

МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТРИЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА МЕДИ(II) С ДИАЦИЛДИГИДРАЗИНОМ ГЛУТАРОВОЙ И САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТ

Шульгин В.Ф., Русанов Э.Б., Обух А.И., Конник О.В.

Описаны результаты рентгеноструктурного исследования комплекса меди(II) с диацилдигидразином глутаровой и салициловой кислот состава $[\text{Cu}_3\text{L}\cdot 4\text{Py}]\cdot 2\text{Py}$. Кристаллы триклинные: $a = 11.6302(14)$, $b = 12.2326(16)$, $c = 16.548(2)$ Å, $\alpha = 82.770(4)$, $\beta = 78.285(4)^\circ$, $\gamma = 88.019(4)$. Пространственная группа P-1, $Z = 2$. Число симметрично независимых отражений $c 2\sigma(I) > 2$ равно 4565, $R = 0.0463$; $R_w = 0.1259$. Комплекс имеет молекулярное строение и содержит три неэквивалентных атома меди. Расстояние $\text{Cu}2\cdots\text{Cu}3$ составляет 8,506 Å, расстояния $\text{Cu}2\cdots\text{Cu}1$ и $\text{Cu}3\cdots\text{Cu}1$ равны 4,612 и 4,588 Å соответственно. Координационные полиэдры двух атомов меди имеют тетрагонально пирамидальную геометрию, третий атом меди имеет плоское квадратное окружение. Интересной особенностью исследуемого комплекса является вынужденное замыкание изогнутого восьмичленного хелатного цикла, включающего атомы углерода полиметиленового спейсера.

Ключевые слова: медь(II), диацилдигидразины, кристаллическая структура, восьмичленный хелатный цикл.

ВВЕДЕНИЕ

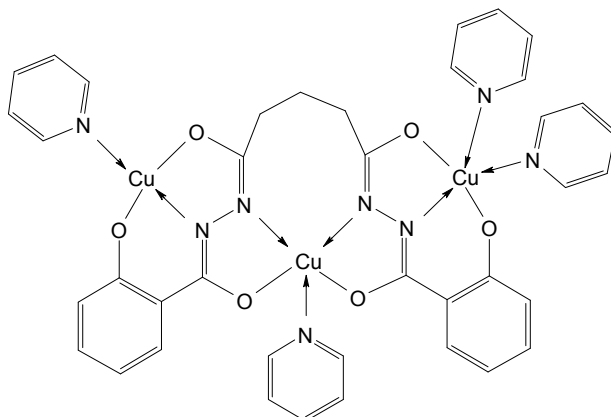
В настоящее время структурно охарактеризованы несколько типов спейсерированных димеров меди(II) с полиметиленовым спейсером:

- спейсерированные биядерные комплексы меди(II) с бинуклеирующими тетраазамакроциклическими лигандами [1,2];
- спейсерированные биядерные комплексы меди(II) с салицилиденгидразами предельных дикарбоновых кислот [3,4];
- спейсерированные биядерные комплексы меди(II) с ацилдигидразами предельных дикарбоновых кислот и жирно-ароматических кетонов [5-7];
- спейсерированные биядерные комплексы меди(II) с ацилдигидразами предельных дикарбоновых кислот и β -дикетонов [8].

С целью расширения круга спейсерированных биядерных комплексов меди нами была изучена реакция нитрата меди(II) с диацилдигидразином глутаровой и салициловой кислот, структурно близким к бис(салицилиден)гидразону глутаровой кислоты.

Можно было ожидать, что увеличение основности бинуклеирующего лиганда создаст благоприятные возможности для синтеза новых типов спейсерированных димеров меди(II). Результаты исследования превзошли самые смелые ожидания и

привели к первому представителю трехядерных комплексов меди(II) с диацилдигидразинами дикарбоновых кислот.



РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что исследуемый комплекс имеет молекулярное строение и состоит из асимметричных трехядерных молекул $[Cu_3L \cdot 4Py]$. Две молекулы пиридина занимают полости кристаллической решетки, не координированы и разупорядочены по двум позициям. Общий вид комплекса и нумерация атомов представлены на рис. 1. Наиболее важные длины связей и валентные углы приведены в табл. 1. Атомы меди структурно неэквивалентны и пространственно разделены. Расстояние $Cu2 \dots Cu3$ составляет 8,506 Å, расстояния $Cu2 \dots Cu1$ и $Cu3 \dots Cu1$ равны 4,612 и 4,588 Å соответственно.

Координационный полиэдр атома меди $Cu(2)$ имеет квадратную геометрию и образован донорными атомами диацилдигидразинного и фенольного фрагмента одного из хелатофорных узлов диацилдигидразина, а также атомом азота прочно координированной молекулы пиридина. Атом меди лежит в плоскости $N1O1N3O3$ и отклоняется от нее только на 0.025 Å. Пяти- и шестичленные хелатные циклы практически копланарны, угол между их плоскостями равен 5.0° .

Геометрия координационного полиэдра атома $Cu3$ отвечает тетрагональной пирамиде, основание которой образовано донорными атомами второй хелатофорной группировки бинуклеирующего лиганда и атомом азота прочно координированной молекулы пиридина (длина связи $Cu3-N7$ равна 2.021 Å). Атом азота второй молекулы пиридина слабо координирован и занимает вершину пирамиды (длина связи $Cu3-N8$ 2.346 Å). Атом меди $Cu3$ несколько приподнят над основанием пирамиды и смещен от базальной плоскости на 0.179 Å в сторону апикального атома азота. Пяти- и шестичленные хелатные циклы лежат практически в одной плоскости, угол между ними составляет 2.2° .

Координационный полиэдр атома $Cu1$ может быть описан как квадратная пирамида, искаженная в сторону тригональной бипирамиды. Основание пирамиды образовано транс-расположенными атомами азота ($N2$ и $N6$) и кислорода ($O2$ и $O5$) депротонированных имиждольных группировок лиганда. Образующиеся

пятичленные металлоциклы плоские, но некопланарны и ориентированы под углом $30,6^\circ$ друг к другу. Связи Cu1N2 и Cu1N6 (2,000 и 1,941 Å соответственно) короче связи Cu1N4 (2,270 Å). Последняя заметно короче обычных связей атома меди с атомом азота, расположенным в вершине тетрагональной пирамиды (2,342 – 2,343 Å) в комплексах данного типа [5-8].

Интересным следствием координации атома меди Cu1 донорными атомами разных хелатоформных группировок бинуклеирующего лиганда является вынужденное замыкание изогнутого восьмичленного хелатного цикла, включающего атомы углерода полиметиленовой цепочки (рис. 1).

Таблица 1.
Основные длины связей (d) и валентные углы (ω) в молекуле комплекса [Cu₃L·3Py]

Связь	d, Å	Угол	ω , град.
Cu1-O2	1.946(3)	N6 Cu1 O2	174.91(13)
Cu1-O5	1.987(3)	N6 Cu1 O5	80.83(12)
Cu1-N2	2.000(3)	O2 Cu1 O5	94.35(11)
Cu1-N4	2.270(3)	N6 Cu1 N2	103.91(14)
Cu1-N6	1.941(3)	O2 Cu1 N2	81.06(12)
Cu2-O1	1.884(3)	O5 Cu1 N2	148.59(12)
Cu2-N1	1.892(3)	N6 Cu1 N4	90.28(13)
Cu2-O3	1.958(3)	O2 Cu1 N4	89.45(12)
Cu2-N3	1.999(4)	O5 Cu1 N4	105.72(12)
Cu3-O4	1.907(3)	N2 Cu1 N4	105.29(13)
Cu3-N5	1.910(3)	O1 Cu2 N1	92.89(13)
Cu3-O6	1.998(3)	O1 Cu2 O3	172.50(12)
Cu3-N7	2.021(3)	N1 Cu2 O3	81.48(12)
Cu3-N8	2.346(4)	O1 Cu2 N3	91.07(13)
N1-N2	1.415(4)	N1 Cu2 N3	171.74(14)
N5-N6	1.398(5)	O3 Cu2 N3	95.15(13)
C7-O2	1.282(5)	O4 Cu3 N5	91.38(13)
C7-N1	1.330(5)	O4 Cu3 O6	172.03(12)
C8-O3	1.290(5)	N5 Cu3 O6	81.16(13)
C8-N2	1.328(5)	O4 Cu3 N7	94.66(13)
C18-O5	1.284(4)	N5 Cu3 N7	161.61(15)
C18-N5	1.323(5)	O6 Cu3 N7	91.64(12)
C19-O6	1.267(5)	O4 Cu3 N8	97.34(13)
C19-N6	1.320(5)	N5 Cu3 N8	99.74(13)
		O6 Cu3 N8	86.75(12)
		N7 Cu3 N8	96.70(13)
		N2 N1 Cu2	114.8(2)
		N1 N2 Cu1	109.8(2)
		N6 N5 Cu3	113.8(2)
		N5 N6 Cu1	112.9(2)

Плоское строение хелатирующих группировок лиганда способствует делокализации двойных связей. Вследствие этого связи N(1)-N(2) (1.415 Å) и N5-N6 (1.398 Å) короче стандартной одинарной связи азот-азот (1.451 Å). В то же время длины связей C(7)-N(1) (1.330 Å) и C(8)-N(2) (1.328 Å) близки к значению стандартной двойной связи углерод-азот (1.34 Å) [10].

Делокализация двойных связей в комплексах меди(II) часто приводит к упаковке плоских хелатных циклов в стопки за счет сил невалентного π/π -взаимодействия (стэкинг) [7]. В исследуемой кристаллической структуре две комплексные молекулы, связанные центром симметрии, сближены и плоскости координационных полиэдров атомов меди расположены на расстоянии 2,97 Å, однако смещены друг относительно друга таким образом, что стэкинг-взаимодействие становится невозможным. Тем не менее, атомы меди оказываются пространственно сближенными (расстояние Cu2...Cu2' равно 3,97 Å).

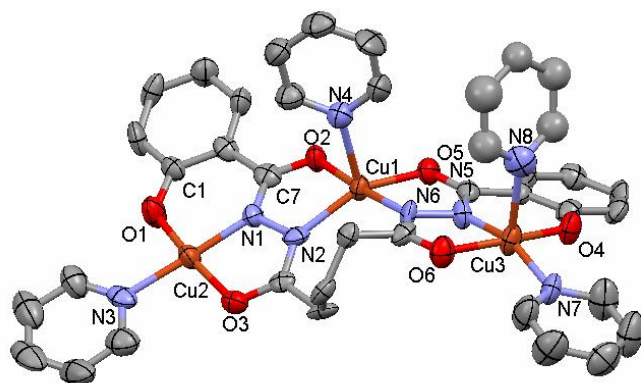


Рис.1. Общий вид комплекса $[Cu_3L \cdot 3Pu]$ и нумерация атомов (атомы водорода опущены для облегчения восприятия рисунка).

ВЫВОДЫ

Методом рентгеноструктурного анализа изучены особенности молекулярной и кристаллической структуры комплекса меди(II) с диацилдигидразином глутаровой и салициловой кислот – первого представителя триядерных комплексов меди(II) с новым типом тринуклеирующих лигандов.

Список литературы

1. Mikuriya M., Hamada K., Kida S. The Crystal Structures of a Dicopper(II) Complex Containing Two N_4 -Macrocyclic Rings Connected with an Ethylene Chain // *Bull. Chem. Soc. Japan.* - 1985. - Vol. 58, № 6. - P. 1839-1840.
2. EPR Evidence for Magnetic Exchange through a Four-Carbon Aliphatic Bridge in an Binuclear Copper(II) Complex. Single Crystal X-ray Structure of 7,7'-(1,4-butanediyl)-bis{2,12-dimethyl-3,7,11,17-tetraazabicyclo-[11.3.1]-heptadeca-1(17),2,11,13,15-pentane}nickel(II) perchlorate monohydrate / K.A. Foster, D.R. Brown, M.D. Timken et al. // *J. Coord. Chem.* – 1988. – Vol. 19, № 1. – P. 123-137.

- Larin G.M., Shul'gin V.F., Sarnit E.A. Weak long-range spin-spin exchange interactions in a copper(II) complex // *Mendeleev Commun.* – 1999. – № 4. – P. 129-130.
- Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Сарнит Е.А. Структура и спектр ЭПР биядерных комплексов меди(II) с бис(салицилиден)гидразоном глutarовой кислоты // *Журн. неорган. химии.* – 2000. – Т. 45, № 6. – С. 1010-1015.
- Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Гусев А.Н., Чернега А.Н. Строение и спектр ЭПР биядерного комплекса меди(II) с адипоилбисгидразоном 2-гидроксипропиофенона // *Докл. РАН.* – 2003. – Т. 390, № 3. – С. 627-630.
- Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Гусев А.Н., Чернега А.Н. Молекулярное строение и спектры ЭПР комплексов меди(II) с ацилдигидразами 2-гидроксипропиофенона // *Известия Академии наук. Серия химическая.* – 2004. – № 5. – С. 740-743.
- Шульгин В.Ф., Гусев А.Н., Чернега А.Н., Ларин Г.М. Спейсерированные биядерные комплексы меди(II) с ацилдигидразами алифатических дикарбоновых кислот и 2-гидроксис-5-нитроацетофенона // *Известия РАН. Серия химическая.* 2007, № 2, С. 229 - 233.
- Шульгин В.Ф., Мельникова Е.Д., Ларин Г.М., Чернега А.Н. Молекулярная и кристаллическая структура биядерного комплекса меди(II) с ацилдигидразоном янтарной кислоты и трифторацетилацетона // *Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология и химия».* Т. 19 (58), № 2. – С. 139-143.
- Sheldrick G.M., SHELX97. Program for the Solution of Crystal Structures. Göttingen University, Göttingen (Germany), 1997.
- Tables of lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds / F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson et al. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* – 1987. – Pt. 2, № 12. – S. 1-19.

Шульгин В.Ф., Русанов Э.Б., Обух А.И., Конник О.В. Молекулярна і кристалічна структура триядерного комплексу купрум(II) з діацилдигідрaziном глutarової та саліцилової кислот // *Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”.* – 2007. – Т. 20 (59). – № 3. – С. 180-183.

Описано результати рентгеноструктурного аналізу комплексу купрум(II) з діацилдигідрaziном глutarової та саліцилової кислот складу $[\text{Cu}_3\text{L}\cdot 4\text{Py}]\cdot 2\text{Py}$. Кристали триклинні: $a = 11.6302(14)$, $b = 12.2326(16)$, $c = 16.548(2)$ Å, $\alpha = 82.770(4)$, $\beta = 78.285(4)^\circ$, $\gamma = 88.019(4)$. Просторова група P-1, $Z = 2$. Число симетрично незалежних відбитків з $2\sigma(I) > 2$ складає 4565, $R = 0.0463$; $R_w = 0.1259$. Комплекс має молекулярну будову і містить три нееквівалентні атоми купрум. Координаційні поліедри двох атомів купрум мають тетрагонально пірамідальну геометрію, третій атом купрум має пласке квадратне оточення. Цікавою особливістю дослідженого комплексу є примусове замкнення ламаного восьми членного хелатного циклу, який залучає атоми карбону поліметиленового спейсеру.

Ключові слова: мідь(II), діацилдигідрaziни, кристалічна структура, восьмичленний хелатний цикл.

Shul'gin V.F., Rusanov E.B., Obuch A.I., Konnic O.V. Molecular and crystalline structure of the trinuclear copper(II) complexes of the glutaric and salicylic acid diacylbishydrazine // *Uchenye zapiski Tavricheskogo Natsionalnogo Universiteta im. V. I. Vernadskogo. Series «Biology, chemistry».* – 2007. – V.20 (59). – № 3. – P. 180-183.

The results of X-ray investigation of the trinuclear copper(II) complex of the glutaric and salicylic acid diacylbishydrazine with the composition of $[\text{Cu}_3\text{L}\cdot 4\text{Py}]\cdot 2\text{Py}$ were shown. It was found that crystals are triclinic: $a = 11.6302(14)$, $b = 12.2326(16)$, $c = 16.548(2)$ Å, $\alpha = 82.770(4)$, $\beta = 78.285(4)^\circ$, $\gamma = 88.019(4)$. Space group P-1, $Z=2$. Number of the symmetrically independent reflections with $2\sigma(I) > 2$ is 4565, $R = 0.0463$; $R_w = 0.1259$. The complex have a molecular structure and consist of three non equivalent copper atoms. $\text{Cu}2 \dots \text{Cu}3$ distance is 8.506 Å, $\text{Cu}2 \dots \text{Cu}1$ and $\text{Cu}3 \dots \text{Cu}1$ distances are 4.612 and 4.588 Å respectively. Two copper atoms have a pyramidal geometry of co-ordination polyhedron, third copper atom have a square environment. The interesting complex peculiarity is a forced closing of the eight-member chelate ring that includes carbon atoms of the polymethylene spacer.

Keywords: copper(II), diacylbishydrazine, crystalline structure, eight-member chelate ring.

Пост упило в редакцію 30.03.2008 г.