

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ БИЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА МЕДИ(II) С ДИАЦИЛГИДРАЗИНОМ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

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

Описан синтез и результаты рентгеноструктурного анализа биядерного комплекса меди(II) с диацилгидразином салициловой кислоты состава $[\text{Cu}_2\text{L}\cdot 4\text{Py}]$. Кристаллы триклинные: $a = 16.8392(15)$, $b = 11.4833(10)$, $c = 17.6194(14)$ Å, $\alpha = 90.00$, $\beta = 114.140(4)$, $\gamma = 90$, пространственная группа $P2_1/n$, $Z = 4$. Число симметрично независимых отражений с $2\sigma(I) > 2$ 5770, $R = 0.0606$; $R_w = 0.1307$. Установлено, что исследуемое соединение имеет биядерное строение и содержит в элементарной ячейке две кристаллографически независимые молекулы $[\text{Cu}_2\text{L}\cdot 4\text{Py}]$. Атомы меди в центросимметричной димерной молекуле структурно эквивалентны и пространственно разделены, расстояние $\text{Cu1}\dots\text{Cu2}$ составляет 4,562 Å. Координационный полиэдр атома меди имеет геометрию тетрагональной пирамиды и образован донорными атомами диацилгидразина, а также атомами азота двух координированных молекул пиридина.

Ключевые слова: меди(II) комплексы, диацилгидразин, кристаллическая структура, салицилиденгидразин.

ВВЕДЕНИЕ

Последние годы исследования в области координационной химии отличаются устойчивой тенденцией к переносу центра тяжести от моноядерных «вернеровских» комплексов к би- и полиядерным комплексам [1]. В основном это обусловлено поиском новых магнитных материалов (молекулярных магнетиков) [2] и конструированием новых каталитических систем, моделирующих работу нативных ферментов [3,4]. Среди полинуклеирующих лигандов особое место занимают азотсодержащие производные салициловой кислоты и салицилового альдегида [5,6]. Наличие подвижных атомов водорода фенольного и гидразонного фрагмента позволяет им образовывать прочные координационные соединения разной ядерности и разнообразного строения [7,8]. В то же время некоторые типы комплексов на основе азотсодержащих производных салициловой кислоты в настоящее время остаются малоизученными.

Целью настоящей работы является исследование особенностей молекулярной и кристаллической структуры биядерного комплекса меди(II) с диацилгидразином салициловой кислоты.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Диацилгидразин салициловой кислоты получен по следующей методике. Раствор 20 ммоль гидразида салициловой кислоты в 100 мл ледяной уксусной кислоты нагревали с обратным холодильником при 120 °С в течение 1,5 часов. После охлаждения реакционной смеси выпал кристаллический осадок светло-желтого цвета, который отфильтровали при пониженном давлении, промыли спиртом и высушили на воздухе. Выход продукта реакции составил 65 % от

теоретического. Т. пл. 243 °С. Спектр ПМР (DMCO-d₆, δ, м.д.): 11,8 (с., 2H, OH), 10,9 (с., 2H, NH), 8,0 (2H), 7,5 (2H) и 7,1 (4H) – протоны орт о-замещенных бензольных колец.

Исследуемое координационное соединение синтезировано по следующей методике. К суспензии 5 ммоль диацилгидразина салициловой кислоты в 50 мл этанола добавили 12 ммоль ацетата меди(II) в минимальном количестве 20%-ного аммиака. Реакционную смесь нагревали при перемешивании на магнитной мешалке в течение одного часа, охладили и оставили на сутки. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли водой, спиртом и высушили на воздухе. Полученное вещество растворили в минимальном объеме пиридина и нагревали при перемешивании на магнитной мешалке в течение одного часа. Образовавшийся раствор охладили, выдержали сутки, затем отфильтровали и упарили в вакуум-эксикаторе над концентрированной серной кислотой. Данные элементного анализа соответствуют формуле Cu₂L·4Py, где H₄L – 1,2-бис(2-гидроксibenзоил)гидразин. Найдено, %: C - 57.69; H 3.94; Cu 17.93. Для C₃₄H₂₈Cu₂N₆O₄ вычислено, %: C - 57.37; H 3.97; Cu 17.86. Монокристаллы выращены перекристаллизацией из смеси пиридин – метанол (~ 1 : 5 по объему).

Рентгеноструктурное исследование кристалла с линейными размерами 0.50x0.40x0.20 мм проведено при 296 К на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker Smart Apex II (MoK_α-излучение, графитовый монохроматор, λ = 0,71073 Å, варьирование θ от 2.18 до 22.50 °, сегмент сферы -14 ≤ h ≤ 20, -8 ≤ k ≤ 13, -21 ≤ l ≤ 21. Было собрано 17371 отражений, 5770 из которых оказались симметрично независимыми. Кристаллы триклинные: a = 16.8392(15), b = 11.4833(10), c = 17.6194(14) Å, α = 90.00, β = 114.140(4), γ = 90 пространственная группа P2₁/n, Z = 4. Для состава C₃₄H₂₈Cu₂N₆O₄ M = 711.70 г/моль, d_{выч} = 1.520 г/см³.

Структура расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном приближении с использованием комплекса программ SHELXS-97 и SHELXL-97 [9]. В уточнении использовано 3816 отражений с I > 2σ(I). Окончательные значения факторов расходимости R = 0.0823 и R_w = 0.2209; GOF = 1.000. Остаточная электронная плотность из разностного ряда Фурье составляет 3.161 и -0.964 е/Å³. Полный набор рентгеноструктурных данных будет депонирован в Кембриджском банке структурных данных.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что исследуемое соединение имеет биядерное строение и содержит в элементарной ячейке две кристаллографически независимые молекулы [Cu₂L·4Py], которые имеют одинаковое строение и незначительно отличаются длинами связей и валентными углами. Общий вид одного из комплексов и нумерация атомов представлены на рис. 1. Наиболее важные длины связей и валентные углы приведены в табл. 1. Атомы меди в центросимметричной димерной молекуле структурно эквивалентны и пространственно разделены, расстояние Cu1...Cu2 составляет 4,562 Å.

Таблица 1.

Основные длины связей (d) и валентные углы (ω) в молекуле комплекса [Cu₄L·4Py].

Связь	d , Å	Угол	ω , град.
C1-O1	1.329(9)	N1-Cu1-O1	91.7(2)
C7-O2	1.314(9)	N1-Cu1-O2	81.1(2)
C7-N1	1.326(9)	O1-Cu1-O2	171.2(2)
Cu1-N1	1.907(6)	N1-Cu1-N2	159.8(3)
Cu1-O1	1.908(5)	O1-Cu1-N2	92.7(2)
Cu1-O2	1.952(6)	O2-Cu1-N2	92.4(2)
Cu1-N2	2.022(6)	N1-Cu1-N3	106.2(2)
Cu1-N3	2.283(6)	O1-Cu1-N3	94.9(3)
Cu2-O4	1.716(10)	O2-Cu1-N3	92.0(2)
Cu2-N4	1.926(7)	N2-Cu1-N3	93.1(2)
Cu2-O3	1.933(5)	O4-Cu2-N4	83.4(2)
Cu2-N5	2.016(6)	O4-Cu2-O3	173.8(2)
Cu2-N6	2.306(6)	N4-Cu2-O3	91.6(2)
N1-N1	1.380(11)	O4-Cu2-N5	89.4(2)
		N4-Cu2-N5	158.2(3)
		O3-Cu2-N5	93.9(2)
		O4-Cu2-N6	90.1(2)
		N4-Cu2-N6	105.4(2)
		O3-Cu2-N6	94.8(2)
		N5-Cu2-N6	95.1(2)
		C7-N1-N1	113.0(7)
		C7-N1-Cu1	132.6(5)
		N1-N1-Cu1	114.5(6)

Координационный полиэдр атома меди имеет геометрию тетрагональной пирамиды и образован донорными атомами диацилдигидразина, а также атомами азота двух координированных молекул пиридина. Атом меди отклоняется от плоскости N2O2N1O1 на 0.218 Å в сторону апикального атома азота. Пяти- и шестичленный хелатные циклы практически копланарны, угол между их плоскостями равен 2.5°.

Связи Cu1N2 и Cu1N1 (2,022 и 1,907 Å соответственно) длиннее связи Cu1N3 (2,283 Å). Однако последняя заметно короче обычных связей атома меди с атомом азота, расположенным в вершине тетрагональной пирамиды (2,342 – 2,343 Å) в комплексах данного типа [10-13]. Длины связей и валентные углы в пределах органических молекул близки к обычным значениям [14].

Плоское строение хелатирующих группировок лиганда способствует делокализации двойных связей. Вследствие этого связь N(1)-N(1A) (1.379 Å) короче стандартной одинарной связи азот-азот (1.451 Å). В то же время длина связей C(7)-N(1) (1.326 Å) близка к значению стандартной двойной связи углерод-азот (1.34 Å).

Делокализация двойных связей в хелатоформных узлах комплексов меди(II) часто приводит к упаковке плоских хелатных циклов в стопки за счет сил невалентного π/π - взаимодействия (стэкинг) [13]. В исследуемой кристаллической структуре комплексные молекулы сближены, однако смещены друг относительно друга таким образом, что стэкинг-взаимодействие становится невозможным. Тем не менее, атомы меди оказываются на расстоянии 5,190 Å, сопоставимым с внутримолекулярным контактом Cu1 ... Cu2 (4,562 Å).

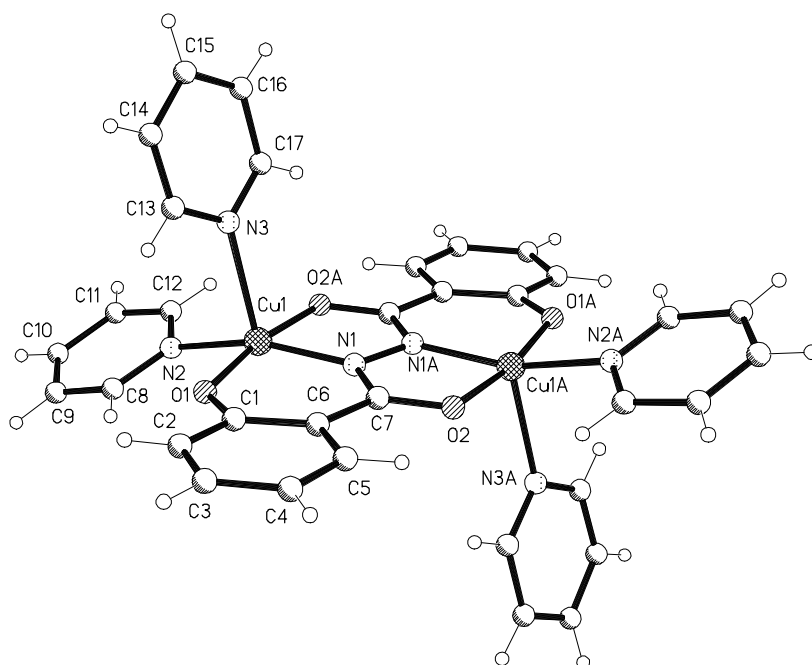


Рис.1. Общий вид и нумерация атомов комплекса $[Cu_2L-4Py]$.

ВЫВОДЫ

Синтезирован биядерный комплекс меди(II) с диацилгидразином салициловой кислоты. Методом прямого рентгеноструктурного анализа изучены особенности молекулярной и кристаллической структуры комплекса.

Список литературы

1. XXI Международная Чугаевская конференция по координационной химии. 10-13 июня 2003 года. г. Киев. Тезисы докладов. – Киев: Издательско-полиграфический центр "Киевский университет". – 2003. – 452 с.
2. Miller J.S., Epstein A.J. Organometallic magnets // Coordination Chemistry Reviews. 2000. – Vol. 206–207. – P. 651–660.

3. Фріцкій І.О. Полядерні координаційні сполуки перехідних металів з азотвмісними лігандами в моделюванні активних центрів металоферментів. Дис. ... доктора хімічних наук. Київський університет імені Тараса Шевченка. 2003. – 372 с.
4. A new dinuclear unsymmetric copper(II) complex as model for the active site of catechol oxidase / C. Fernandes, A. Neves, A.J. Bortoluzzi et al // *Inorg. Chem. Acta.* – 2001. – Vol. 320. – P. 12-21.
5. Коган В.А., Зеленцов В.В., Ларин Г.М., Луков В.В. Комплексы переходных металлов с гидразонами. – М.: Наука, 1990. – 112 с.
6. Коган В.А., Луков В.В. Стереохимия обменного фрагмента M_2O_2 и магнитные свойства биядерных комплексов на основе гидразонов // *Координац. химия.* 1993. – Т. 19. - № 6. С. 476-486.
7. Строение и магнитные свойства комплекса меди(II) с 2,4-дихлорфеноксиацетилгидразоном салицилового альдегида / В.Ф. Шульгин, О.В. Конник, К.В. Работягов и др. // *Журнал неорганической химии.* - 1994. - Т. 39. - №3. - С.450-453.
8. Структура и магнитные свойства внутрикомплексных соединений меди (II) с 4-(2,4-дихлорфенокси)бутирилгидразоном салицилового альдегида / В.Ф. Шульгин, О.В. Конник, К.В. Работягов и др. // *Координац. химия.* - 1994. - Т.20. - №9. - С.703-706.
9. Sheldrick G.M., SHELX97. Program for the Solution of Crystal Structures. Göttingen University, Göttingen (Germany), 1997.
10. 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.
11. Молекулярная и кристаллическая структура биядерного комплекса меди(II) с ацилдигидразоном янтарной кислоты и трифторацетилацетона / В.Ф. Шульгин, Е.Д. Мельникова, Г.М. Ларин и др. // *Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология и химия».* Т. 19 (58), № 2. - С. 139-143.
12. Молекулярное строение и спектры ЭПР комплексов меди(II) с ацилдигидразами 2-гидроксипропиофенона / Г.М. Ларин, В.Ф. Шульгин, А.Н. Гусев и др. // *Известия Академии наук. Серия химическая.* – 2004. - № 5. – С. 740-743.
13. Спейсерированные биядерные комплексы меди(II) с ацилдигидразами алифатических дикарбоновых кислот и 2-гидрокси-5-нитроацетофенона / В.Ф. Шульгин, А.Н. Гусев, А.Н. Чернега и др. // *Известия РАН. Серия химическая.* 2007, № 2, С. 229 - 233.
14. 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., Обух О.І., Русанов Е.Б., Сарніт О.О., Коннік О.В. Синтез та дослідження будови биядерного комплексу міді(II) з диацилгидразином салицилової кислоти // *Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”.* – 2008. – Т. 21 (60). – № 2. – С. 187-192.

Описано синтез та результати рентгеноструктурного аналізу биядерного комплексу міді(II) з диацилгидразином салицилової кислоти складу $[Cu_2L \cdot 4Py]$. Кристали триklinні: $a = 16.8392(15)$, $b = 11.4833(10)$, $c = 17.6194(14)$ Å, $\alpha = 90.00$, $\beta = 114.140(4)$, $\gamma = 90$, просторова група $P2_1/n$, $Z = 4$. Число симетрично незалежних відбитків з $2\sigma(I) > 2$ 5770, $R = 0.0606$; $R_w = 0.1307$. Встановлено, що досліджувана сполука має биядерну будову і містить у елементарній комірниці дві кристалографічно незалежні молекули $[Cu_2L \cdot 4Py]$. Атоми міді у центросиметричній димерній молекулі є структурно еквівалентними і просторово розділеними, відстань $Cu1 \dots Cu2$ складає 4,562 Å. Координаційний поліедр атому міді має геометрію тетрагональної піраміди й утворений донорними атомами диацилгидразину, а також атомами азоту двох координованих молекул піридину.

Ключеві слова: міді(II) комплекси, диацилгидразин, кристалічна структура, салицилиденгидразин.

Shul'gin V.F., Obuch A.I., Rusanov E.B., Sarnit E.A., Konnic O.V. Synthesis and structure investigation of the binuclear copper(II) complex of the salicylic acid diacylhydrazine // *Uchenye zapiski Tavricheskogo Natsionalnogo Universiteta im. V. I. Vernadskogo. Series «Biology, chemistry».* – 2008. – V.21 (60). – № 2. – P. 187-192.

The synthesis and results of X-ray investigation of the binuclear copper(II) complex of the salicylic acid diacylhydrazine with the composition of $[Cu_2L \cdot 4Py] \cdot 2Py$ were shown. It was found that crystals are triclinic: $a = 16.8392(15)$, $b = 11.4833(10)$, $c = 17.6194(14)$ Å, $\alpha = 90.00$, $\beta = 114.140(4)$, $\gamma = 90$. Space group $P2_1/n$, $Z =$

4. Number of the symmetrically independent reflections with $2\sigma(I) > 2$ is 5770, $R = 0.0606$; $R_w = 0.1307$. The complexes have a binuclear structure and consist of two independent $[\text{Cu}_2\text{L}\cdot 4\text{Py}]$ molecules. Copper atoms are non-equivalent. $\text{Cu1}\dots\text{Cu2}$ distance is 4.562 Å. Copper atom have a pyramidal geometry of co-ordination polyhedron.

Keywords: copper(II) complexes, diacylhydrazine, crystalline structure, salicylidenhydrazine.

Пост ушло в редакцию 30.04.2008 г.
