

УДК 546.562 + 547.288.3 + 548.737

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ТРИАДЕРНОГО КОМПЛЕКСА МЕДИ(II) С ТРИС(САЛИЦИЛИДЕНГИДРАЗОНОМ) 1,3,5-БЕНЗОЛТРИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

*Шульгин В.Ф., Русанов Э.Б., Гуртовой Р.И., Певзнер Н.С., Конник О.В.*

Описан синтез и результаты рентгеноструктурного анализа триадерного комплекса меди(II) с триацилгидразоном тримезиновой кислоты и салицилового альдегида состава  $[\text{Cu}_2\text{L}\cdot 4\text{Pu}]\cdot \text{CH}_3\text{OH}$ . Кристаллы триклинные:  $a = 11.7940(4)$ ,  $b = 13.7241(5)$ ,  $c = 15.8993(6)$  Å,  $\alpha = 107.4120(10)$ ,  $\beta = 94.2900(10)$ ,  $\gamma = 105.5650(10)$  пространственная группа P-1,  $Z = 2$ . Число симметрично независимых отражений  $2\sigma(I) > 2$  7636,  $R = 0.0465$ ;  $R_w = 0.1198$ . Установлено, что исследуемое соединение имеет триадерное строение и содержит в элементарной ячейке две молекулы  $[\text{Cu}_2\text{L}\cdot 4\text{Pu}]$ , связанные в димер за счет феноксильных мостиков. Атомы меди структурно неэквивалентны и пространственно разделены. Расстояния между атомами меди составляют 9,414, 9,371 и 9,667 Å соответственно. В кристаллической структуре реализуются стеккинг-взаимодействия между плоскими квадратными координационными полиэдрами атомов меди.

**Ключевые слова:** медь(II) комплексы, триацилгидразоны, кристаллическая структура, салицилиденгидразон.

### ВВЕДЕНИЕ

В литературе описана молекулярная и кристаллическая структура ряда биядерных комплексов меди(II) с ацилдигидразонами предельных дикарбоновых кислот, особенностью которых является реализация слабых обменных взаимодействий, проводимых через алифатический спейсер [1 – 6]. Значительно менее изучены биядерные комплексы меди с ацилдигидразонами ароматических дикарбоновых кислот [7, 8] и не исследованы триадерные комплексы данного типа. В то же время на примере нитронилнитроксилов было показано, что переход от ароматических бирадикалов к трирадикалам сопровождается изменениями магнитного поведения вещества [9, 10].

Задачей настоящей работы является исследование особенностей молекулярной и кристаллической структуры триадерного комплекса меди(II) с триацилгидразоном 1,3,5-трикарбоновой (тримезиновой) кислоты и салицилового альдегида.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе использована 1,3,5-бензолтрикарбоновая (тримезиновая) кислота 99%-ной чистоты (препарат фирмы Merck). Метилловый эфир и тригидразид тримезиновой

кислоты получены по стандартной методике [11]. Исследуемое координационное соединение получено следующим образом. К 1,5 г (6 ммоль) тригидразида тримезиновой кислоты в 30 мл пиридина добавили 2,9 г (24 ммоль) салицилового альдегида и нагревали реакционную смесь при перемешивании на магнитной мешалке в течение 3 часов. Полученный раствор охладил и добавили 100 мл 96%-ного этанола. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли спиртом и высушили на воздухе. В результате было получено 2,82 г мелкокристаллического вещества белого цвета, которое растворили в 30 мл пиридина, добавили 3,0 г (15 ммоль) моногидрата ацетата меди(II) и нагревали при перемешивании 3 часа, а затем оставили на сутки. Полученный раствор отфильтровали, а продукт высалили из фильтрата водой. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли водой, спиртом и высушили на воздухе до постоянной массы. Полученное вещество растворили в 15 мл пиридина при незначительном нагревании, раствор отфильтровали и упарили в вакуум-эксикаторе над концентрированной серной кислотой. Получили 3,55 г мелкокристаллического вещества желто-зеленого цвета. Монокристаллы получены при медленной диффузии паров метанола в насыщенный пиридиновый раствор комплекса. Данные элементного и термogrавиметрического анализа соответствуют формуле  $Cu_3L \cdot 4Py$ , где  $H_6L$  – трис(2-гидроксибензоилгидразон) тримезиновой кислоты. Найдено, %: C – 56,50 и 56,77; H 3,91 и 3,93. Для состава  $C_{50}H_{38}Cu_3N_{10}O_6$  вычислено, %: C – 56,36; H 3,60.

Рентгеноструктурное исследование монокристалла с линейными размерами 0,55x0,40x0,12 мм проведено при 173 К на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker Smart Apex II ( $MoK_{\alpha}$ -излучение, графитовый монохроматор,  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ , варьирование  $\theta$  от 2,04 до 28,87°, сегмент сферы  $-16 \leq h \leq 15$ ,  $-18 \leq k \leq 18$ ,  $-20 \leq l \leq 21$ ). Было собрано 26599 отражений, 11829 из которых оказались симметрично независимыми. Кристаллы триклинные:  $a = 11,7940(4)$ ,  $b = 13,7241(5)$ ,  $c = 15,8993(6) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 107,4120(10)$ ,  $\beta = 94,2900(10)$ ,  $\gamma = 105,5650(10)$  пространственная группа P-1,  $Z = 2$ . Для состава  $C_{51}H_{42}Cu_3N_{10}O_7$   $M = 1097,57 \text{ г/моль}$ ,  $d_{\text{выч}} = 1,563 \text{ г/см}^3$ . Структура расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном приближении с использованием комплекса программ SHELXS-97 и SHELXL-97 [12]. В уточнении использовано 7636 отражений с  $I > 2\sigma(I)$ . Окончательные значения факторов расходимости  $R = 0,0465$  и  $R_w = 0,1198$ ;  $GOF = 0,949$ . Остаточная электронная плотность из разностного ряда Фурье составляет 0,545 и  $-0,555 \text{ e/\AA}^3$ . Полный набор рентгеноструктурных данных будет депонирован в Кембриджском банке структурных данных.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным рентгеноструктурного анализа соединение имеет молекулярное строение и содержит моноядерные фрагменты, связанные ароматическим спейсером в триядерный комплекс. Общий вид комплекса и нумерация атомов представлены на рис. 1., наиболее важные длины связей и валентные углы приведены в табл. 1. Молекула метанола, входящая в состав вещества, не координирована и связана водородной связью с атомом азота одного из хелатных циклов (расстояние O...N

2,89 Å). Слабое связывание молекулы метанола обуславливает легкость ее удаления из кристалла. По этой причине данные элементного анализа лучше соответствуют составу  $\text{Cu}_3\text{L}\cdot 4\text{Py}$ , чем  $\text{Cu}_3\text{L}\cdot 4\text{Py}\cdot \text{CH}_3\text{OH}$ .

Атомы меди структурно неэквивалентны. Расстояния между ними составляют 9,414 Å ( $\text{Cu}_2 \dots \text{Cu}_3$ ), 9,371 Å ( $\text{Cu}_3 \dots \text{Cu}_1$ ) и 9,667 ( $\text{Cu}_2 \dots \text{Cu}_1$ ) Å соответственно. Геометрия координационного полиэдра атома  $\text{Cu}_2$  соответствует тетрагональной пирамиде, основание которой образовано донорными атомами ацилгидразона ( $\text{O}_4\text{N}_3\text{O}_3$ ) и атомом азота прочно координированной молекулы пиридина (длина связи  $\text{Cu}_2\text{-N}_9$  равна 2.014 Å). Вторая молекула пиридина слабо координирована и ее атом азота образует вершину тетрагональной пирамиды (длина связи  $\text{Cu}_2\text{-N}_{10}$  2.446 Å). Атом меди отклоняется от базальной плоскости в сторону апикального атома азота на 0.127 Å, что типично для комплексов данного типа [1-4]. Пяти- и шестичленные хелатные циклы лежат в практически параллельных плоскостях, диэдральный угол между ними составляет 5.81 °. Угол между плоскостью шестичленного металлоцикла и бензольного кольца салицилиденового фрагмента равен 3.44 °. В то же время пятичленный хелатный цикл повернут относительно плоскости центрального бензольного кольца на 10,02 °.

Атом меди  $\text{Cu}_3$  имеет плоское квадратное окружение и координирует донорные атомы ацилгидразона ( $\text{O}_5\text{N}_5\text{O}_6$ ) и атом азота молекулы пиридина (длина связи  $\text{Cu}_3\text{-N}_8$  равна 2.008 Å). Атом меди лежит в плоскости  $\text{O}_5\text{N}_5\text{O}_6\text{N}_8$ , отклонение от среднеквадратичной плоскости составляет всего 0.006 Å. Пяти- и шестичленные хелатные циклы лежат в параллельных плоскостях, диэдральный угол между ними составляет 4.64 °. Угол между плоскостью шестичленного металлоцикла и плоскостью бензольного кольца салицилиденгидразона равен 4.31 °. Пятичленный хелатный цикл повернут относительно плоскости центрального бензольного кольца на 6,68 °.

Геометрия атома меди  $\text{Cu}_1$  в первом приближении может быть описана как пирамидальная. Координационный полиэдр этого центрального атома образован двумя атомами кислорода и атомом азота дважды депротонированного ацилгидразонного фрагмента. Четвертое место в координационной сфере занято атомом азота прочно координированной молекулы пиридина, длина связи  $\text{Cu}_1\text{-N}_7$  равна 2,010 Å. Кроме этого атом  $\text{Cu}_1$  дополнительно координирует фенольный атом кислорода соседнего комплекса (длина связи  $\text{Cu}_1\text{-O}_{1a}$  составляет 2,555 Å). Это взаимодействие приводит к объединению мономерных триядерных комплексов в “димер тримеров” (рис. 2). В centrosимметричном димерном фрагменте  $\text{Cu}_2\text{O}_2$  атомы меди расположены на расстоянии 3,348 Å, углы  $\text{CuO}_2$  и  $\text{OCuO}$  равны 96,09 и 83,91 ° соответственно. Дополнительная аксиальная координация приводит к более сильному искажению во взаимной ориентации плоскостей хелатных циклов атома меди  $\text{Cu}_1$ . Угол между пяти- и шестичленным хелатным циклами составляет 11.18 °. Угол между плоскостью шестичленного металлоцикла и бензольного кольца равен 5.50 °. Пятичленный хелатный цикл повернут относительно плоскости центрального бензольного кольца на 12,32 °.

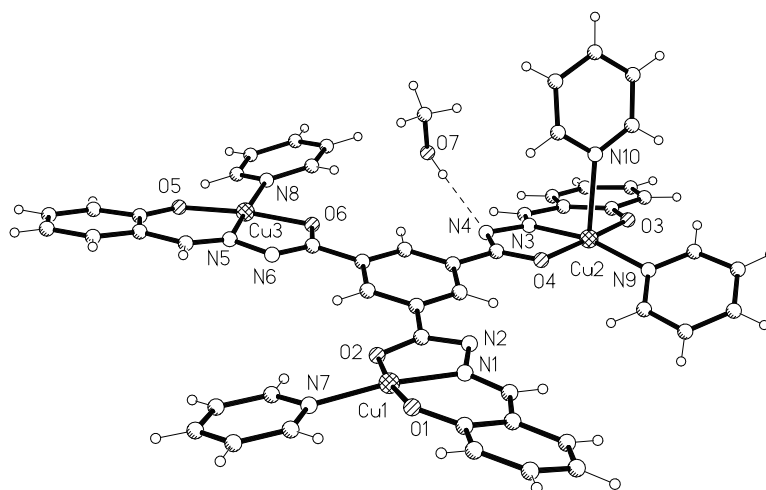


Рис. 1. Общий вид и нумерация атомов комплекса  $[\text{Cu}_3\text{L}\cdot 4\text{Py}]\cdot \text{CH}_3\text{OH}$

Длины связей и валентные углы в пределах органических радикалов триацилгидразона и молекул пиридина близки к стандартным [13]. В то же время комплекс характеризуется заметной делокализацией двойных связей в хелатных циклах. Так, длины связей N-N (1,394 – 1,407 Å) и C=N(амид.) (1,289 – 1,300 Å) заметно короче стандартных одинарных связей азот – азот и азот – углерод (1,451 и 1,426 Å соответственно). В то же время связи C=N(гидр.) (1,305 – 1,325 Å) несколько короче связей азот – углерод в молекуле пиридина [14]. Это свидетельствует о высокой степени делокализации связей в пятичленном хелатном цикле и образовании псевдоароматической системы. В комплексах ацилдигидразонов это часто приводит к упаковке хелатных узлов в стопки (стэкинг) за счет сил невалентного  $\pi/\pi$ -взаимодействия [4,6,8]. В исследуемой структуре молекулы упакованы таким образом, что плоскости хелатных узлов атомов Cu3 двух соседних комплексных молекул, связанных центром симметрии, оказываются сближенными на 3,29 Å с небольшим смещением друг относительно таким образом, что стэкинг-взаимодействие между ними становится возможным. При этом расстояние между атомами меди сокращается до 6,244 Å.

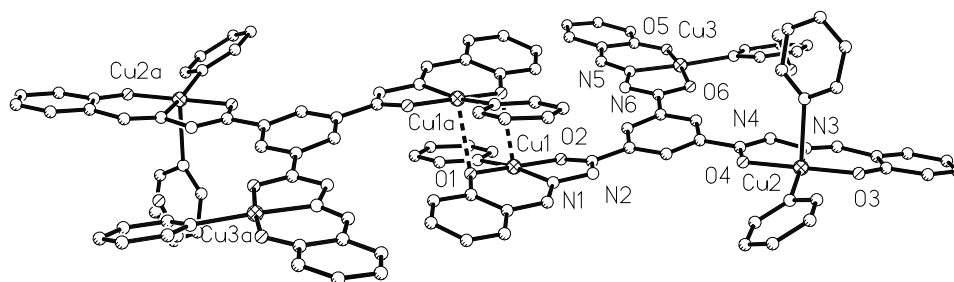


Рис. 2. Димерный фрагмент кристаллической структуры  $[\text{Cu}_3\text{L}\cdot 4\text{Py}]\cdot \text{CH}_3\text{OH}$ .

Таблица 1.

Основные длины связей (d) и валентные углы (ω) в молекуле комплекса  
[Cu<sub>3</sub>L·4Py]·CH<sub>3</sub>OH

Связь	d, Å	Угол	ω, град.
Cu1-O1	1.909(2)	O1Cu1O2	172.15(9)
Cu1-O2	1.934(2)	O1Cu1N1	92.39(9)
Cu1-N1	1.935(2)	O2Cu1N1	80.42(9)
Cu1-N7	2.010(2)	O1Cu1N7	92.60(9)
Cu2-O3	1.916(2)	O2Cu1N7	95.03(9)
Cu2-N3	1.918(2)	N1Cu1N7	169.12(10)
Cu2-O4	1.977(2)	O3Cu2N3	93.84(9)
Cu2-N9	2.014(2)	O3Cu2O4	174.19(8)
Cu2-N10	2.446(3)	N3Cu2O4	80.71(9)
Cu3-O5	1.895(2)	O3Cu2N9	91.09(9)
Cu3-N5	1.924(2)	N3Cu2N9	166.70(11)
Cu3-O6	1.936(2)	O3Cu2N10	89.46(10)
Cu3-N8	2.008(3)	O4Cu2N9	93.80(9)
N1-C10	1.284(4)	N3Cu2N10	92.95(10)
N1-N2	1.407(3)	O4Cu2N10	92.82(10)
N2-C7	1.306(4)	N9Cu2N10	99.45(10)
N3-C24	1.283(4)	O5Cu3N5	93.55(10)
N3-N4	1.394(3)	O5Cu3O6	173.21(9)
N4-C9	1.325(4)	N5Cu3O6	81.55(9)

## ВЫВОД

Синтезирован триядерный комплекс меди(II) с трис(салицилиденгидразоном) тримезиновой кислоты. Особенности молекулярной и кристаллической структуры комплекса изучены методом прямого рентгеноструктурного анализа.

## Список литературы

1. Larin G. M. Weak long-range spin-spin exchange interactions in a copper(II) complex / G. M. Larin, V. F. Shul'gin, E. A. Samit // *Mendelev Comm.* – 1999. – № 4. – P. 129-130.
2. 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.
3. Молекулярное строение и спектры ЭПР комплексов меди(II) с ацилдигидразонами 2-гидроксипропиофенона / Г. М. Ларин, В. Ф. Шульгин, А. Н. Гусев [и др.] // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2004. - № 5. – С. 740-743.
4. Спейсерированные биядерные комплексы меди(II) с ацилдигидразонами 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.
5. Шульгин В. Ф. Молекулярная и кристаллическая структура биядерного комплекса меди(II) с диацилдигидразоном янтарной и пировиноградной кислоты / В. Ф. Шульгин, Э. Б. Русанов, А. И. Обух // *Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского. Серия «Биология и химия»*. – 2006. - Т. 20 (59). - № 2. - С. 136-141.
6. Шульгин В. Ф. Молекулярная и кристаллическая структура биядерного комплекса меди(II) с

- диацилгидразоном глутаровой кислоты и 5-гидрокси-3-метил-1-(4'-хлорфенил)-4-формилпиразола / В. Ф. Шульгин, Э. Б. Русанов, А. И. Обух // Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского. Серия «Биология и химия». – 2006. – Т. 20 (59). – № 4. – С. 172-177.
7. Шульгин В. Ф. Исследование кристаллической и молекулярной структуры комплекса меди(II) с диацилгидразоном изофталевой кислоты и 2-гидрокси-5-метилацетофенона / В. Ф. Шульгин, Э. Б. Русанов, Ю. В. Труш // Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского. Серия «Биология и химия». – 2006. – Т. 20 (59). – № 3. – С. 134-141.
  8. Спектры ЭПР и строение биядерных комплексов меди(II) с ацилгидразами бензолдикарбоновых кислот / Г. М. Ларин, А. Н. Гусев, Ю. В. Труш [и др.] // Известия РАН. Серия химическая. – 2007. – № 10. – С. 1898-1905.
  9. Пармон В. Н. Стабильные бирадикалы / В. Н. Пармон, А. И. Кокорин, Г. М. Жидомиров. М.: Наука, 1980. – 240 с.
  10. Von Dulong L. Eine stabile Triradikal-Verbindung und ihre ungewöhnlichen magnetischen Eigenschaften / L. Von Dulong, J. S. Kim // Angew. Chem. - 1990. – Bd. 102. -No 4. – S. 403-404.
  11. Беккер Х. Органикум. Практикум по органической химии / Х. Беккер. - М.: Мир, 1992. – Т. 1 – 487 с.
  12. Sheldrick G. M. SHELX97. Program for the Solution of Crystal Structures / G. M. Sheldrick. - Göttingen University, Göttingen (Germany), 1997.
  13. 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.
  14. Гордон А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд. - М.: Мир, 1976. – 541 с.

*Шульгин В.Ф., Русанов Э.Б., Гуртовой Р.И., Певзнер Н.С., Конник О.В. Синтез і дослідження молекулярної структури триядерного комплексу міді(II) з трис(саліциліденгідразоном) 1,3,5-бензолтрикарбонової кислоти // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2009. – Т.22 (61). – № 1. – С. 189-194.*

Описано синтез і результати рентгеноструктурного аналізу триядерного комплексу міді(II) з триацилгидразоном тримезинової кислоти і саліцилового альдегіду складу  $[\text{Cu}_2\text{L}\cdot 4\text{Py}]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ . Кристали триклінні:  $a = 11.7940(4)$ ,  $b = 13.7241(5)$ ,  $c = 15.8993(6)$  Å,  $\alpha = 107.4120(10)$ ,  $\beta = 94.2900(10)$ ,  $\gamma = 105.5650(10)$  просторова група P-1,  $Z = 2$ . Число симетрично незалежних відбитків з  $2\sigma(I) > 2$  7636,  $R = 0.0465$ ;  $R_w = 0.1198$ . Встановлено, що досліджувана сполука має триядерну будову і містить у елементарній комірці дві молекули  $[\text{Cu}_2\text{L}\cdot 4\text{Py}]$ , пов'язані у димер за рахунок фенокисильних містків. Атоми міді є структурно нееквівалентними і просторово розділені. Відстані між атомами міді складають 9,414, 9,371 і 9,667 Å відповідно. У кристалічній структурі реалізуються стекінг-взаємодії між плоскими квадратними координаційними поліедромі атомів міді.

**Ключові слова:** мідь(II) комплекс, триацилгидразон, кристалічна структура, саліциліденгідразон.

*Shul'gin V.F., Rusanov E.B., Gurtovoy R.I., Pevzner N.S., Konnic O.V. Synthesis and molecular structure investigation of the trinuclear copper(II) complex of the tris(salicylidenehydrazine) of 1,3,5-benzene tricarboxylic acid // Uchenye zapiski Tavricheskogo Natsionalnogo Universiteta im. V. I. Vernadskogo. Series «Biology, chemistry». – 2009. – V.22 (61). – № 1. – P. 189-194.*

The synthesis and results of X-ray investigation of the trinuclear copper(II) complex of the triacylhydrazine of trimesic acid with the composition of  $[\text{Cu}_2\text{L}\cdot 4\text{Py}]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$  were shown. It was found that crystals are triclinic:  $a = 11.7940(4)$ ,  $b = 13.7241(5)$ ,  $c = 15.8993(6)$  Å,  $\alpha = 107.4120(10)$ ,  $\beta = 94.2900(10)$ ,  $\gamma = 105.5650(10)$  Space group P-1,  $Z = 2$ . Number of the symmetrically independent reflections with  $2\sigma(I) > 2$  is 7636,  $R = 0.0465$ ;  $R_w = 0.1198$ . The complexes have a trinuclear structure and consist of two  $[\text{Cu}_2\text{L}\cdot 4\text{Py}]$  molecules connected in the dimer by phenoxy bridges. Copper atoms are non-equivalent. Copper ... copper distances are 9,414, 9,371 and 9,667 Å respectively. The staking with square polyhedrons of copper atoms is detected in crystal.

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

*Поступила в редакцію 11.04.2009 г*