

УДК 546.562 + 547.288.3 + 544.175

## ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) С БИС(САЛИЦИЛИДЕН)ГИДРАЗОНАМИ 1,4- БЕНЗОЛДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И 1,4-ЦИКЛОГЕКСАН- ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

*Шульгин В.Ф., Русанов Э.Б., Труш Ю.В.*

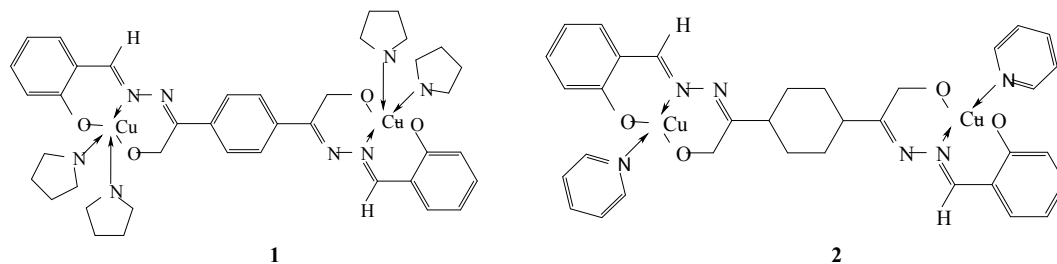
Методом рентгеноструктурного анализа изучена кристаллическая структура комплексов меди(II) с бис(салицилиден)гидразонами 1,4-бензолдикарбонической кислоты и 1,4-циклогександикарбонической кислоты. Комплекс на основе бис(салицилиден)гидразона 1,4-бензолдикарбонической кислоты состава  $[\text{Cu}_2\text{L}\cdot 4\text{Pitrolidine}]\cdot \text{CH}_3\text{OH}$ : кристаллы моноклинные,  $a = 15.5142(7)$ ,  $b = 13.8784(6)$ ,  $c = 17.8873(8)$  Å,  $\beta = 91.990(2)^\circ$ . Пространственная группа C2/c,  $Z = 4$ . Число симметрично независимых отражений 4269,  $R = 0.0303$ ;  $R_w = 0.0827$ . Комплекс имеет молекулярное строение и содержит два эквивалентных атома меди, расположенных на расстоянии 11,021 Å друг от друга. Координационный полиэдр атома меди имеет геометрию тетрагональной пирамиды. Комплекс на основе бис(салицилиден)гидразона 1,4-циклогександикарбонической кислоты состава  $[\text{Cu}_2\text{L}\cdot 2\text{Py}]$ : кристаллы триклинные,  $a = 8.1852(4)$ ,  $b = 8.5157(5)$ ,  $c = 11.6553(7)$  Å,  $\alpha = 80.678(3)$ ,  $\beta = 70.041(4)$ ,  $\gamma = 74.803(3)^\circ$ . Пространственная группа P-1,  $Z = 1$ . Число симметрично независимых отражений 3053,  $R = 0.0395$ ;  $R_w = 0.0917$ . Комплекс имеет молекулярное строение и содержит два эквивалентных атома меди, расположенные на расстоянии 10,772 Å друг от друга. Координационный полиэдр атома меди имеет квадратную геометрию.

**Ключевые слова:** медь(II), ацилдигидразоны, 1,4-бензолдикарбоническая кислота, 1,4-циклогександикарбоническая кислота, кристаллическая структура, рентгеноструктурный анализ.

### ВВЕДЕНИЕ

В литературе описаны результаты рентгеноструктурного анализа нескольких типов спейсерированных биядерных комплексов меди(II) с полиметиленовым спейсером [1 – 4], в том числе синтезированных на основе ацилдигидразонов предельных дикарбонических кислот [5 – 9]. Значительно менее изучены структурные особенности биядерных комплексов меди на основе ацилдигидразонов ароматических дикарбонических кислот [10], в то время как спейсерированные димеры с ароматическим спейсером изучены довольно подробно, поскольку соединения данного типа широко используются при конструировании молекулярных магнитов [11].

Задачей настоящей работы является исследование особенностей молекулярной и кристаллической структуры внутрикомплексных соединений меди(II) с бис(салицилиден)гидразонами 1,4-бензолдикарбонической кислоты (соединение 1) и 1,4-циклогександикарбонической кислоты (соединение 2).



## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Ацилдигидразоны и комплексы на их основе получены по описанной нами ранее методике [10]. Монокристаллы выращены перекристаллизацией из смеси метанол – пирролидин (соединение **1**) или метанол – пиридин (соединение **2**). Рентгеноструктурное исследование проведено на автоматическом четырехкратном дифрактометре Bruker Smart Apex II ( $\text{MoK}\alpha$  – излучение, графитовый монохроматор). Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном приближении с использованием комплекса программ SHELXS-97 и SHELXL-97 [12]. Кристаллографические данные, детали расшифровки и уточнения структур приведены в табл. 1.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что комплекс на основе бис(салицилиден)гидразона 1,4-бензолдикарбоновой кислоты имеет состав  $[\text{Cu}_2\text{L}\cdot 4\text{Pirrolidine}]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$  и содержит два структурно эквивалентных атома меди, расположенные на расстоянии 11,021 Å друг от друга. Общий вид молекулы представлен на рис. 1, наиболее важные длины связей и валентные углы сведены в табл. 2.

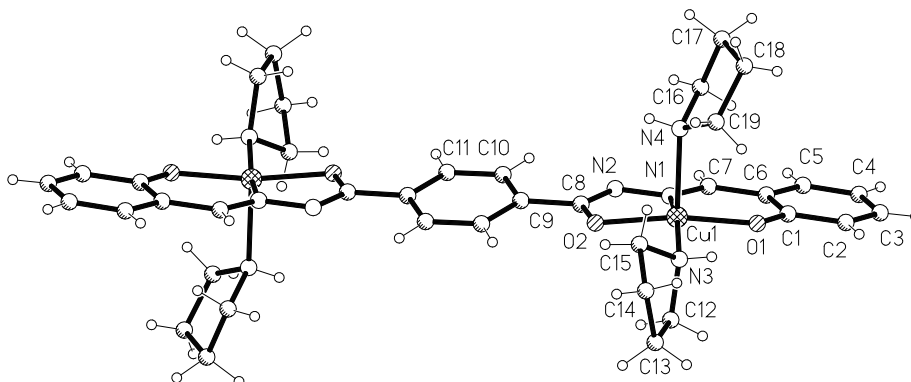


Рис. 1. Общий вид и нумерация атомов комплекса **1**.

Внешнесферная молекула метанола разупорядочена по двум позициям и связана прочной водородной связью с феноксидным атомом кислорода своей или соседней формульной единицы (расстояние  $\text{O1}\dots\text{O3}$  составляет 2.663 Å).

Таблица 1.

Кристаллографические данные и детали расшифровки и уточнения структуры комплексов 1 и 2

	1	2
Брутто-формула	C <sub>39</sub> H <sub>54</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>8</sub> O <sub>5</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>30</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub>
<i>M<sub>r</sub></i>	841.98	689.70
Размеры кристалла (мм)	0.50x0.25x0.20	0.47x0.20x0.11
Сингония	моноклинная	триклинная
Простр. группа	C2/c	P-1
<i>a</i> (Å)	15.5142(7)	8.1852(4)
<i>b</i> (Å)	13.8784(6)	8.5157(5)
<i>c</i> (Å)	17.8873(8)	11.6553(7)
<i>α</i> (град.)	90.00	80.678(3)
<i>β</i> (град.)	91.990(2)	70.041(4)
<i>γ</i> (град.)	90.00	74.803(3)
<i>Z</i>	4	1
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	3849.0(3)	734.55(7)
Температура (К)	296(2)	296(2)
<i>μ</i> (мм <sup>-1</sup> )	1.160	1.497
<i>d</i> (выч.) (г/см <sup>3</sup> )	1.453	1.559
<i>λ</i> (Å)	0.71073	0.71073
варьирование <i>θ</i> (град)	1.97 - 27.13	2.49 - 26.92
Измерено рефлексов	17713	7568
Число независимых отражений	4269	3053
<i>R</i>	0.0303	0.0395
<i>R<sub>w</sub></i>	0.0827	0.0917
GOF	1.027	1.047
<i>Δρ</i> , max., min. (e·Å <sup>-3</sup> )	0.766; -0.306	0.344; -0.324

Координационный полиэдр катиона меди(II) может быть описан как слегка искаженная тетрагональная пирамида, основание которой образовано донорными атомами ацилгидразона (2N+O) и атомом азота прочно координированной молекулы пирролидина. Атом азота второй молекулы пирролидина занимает аксиальную позицию, при этом длина связи Cu1N4 (2.324 Å) заметно превышает длину связи Cu1N3 (2.010 Å) и близка к длине связей катиона меди с аксиальным атомом азота молекулы морфолина в комплексах данного типа [6].

Длины связей N1-C7 (1,288 Å) и N2-C8 (1,318 Å) несколько превышают стандартную длину двойной связи углерод-азот (1.277 – 1.280 Å). В то же время связь N1-N2 (1,395 Å) заметно короче стандартной одинарной связи азот-азот (1.451 Å), что типично для комплексов меди(II) с ацилгидразами [5-10] и свидетельствует о частичной делокализации двойных связей в пределах хелатофорной группировки с образованием сопряженной π-системы. Плоскости хелатных циклов заметно отклоняются друг от друга, угол между ними равен 8.1 °. При этом пятичленный металлоцикл заметно перекручен, отклонения атомов O2 и

N2 от плоскости C8N1Cu достигают 0,136 и 0,085 Å соответственно. Бензольное кольцо альдегидного фрагмента лежит в плоскости шестичленного хелатного цикла, угол между их плоскостями составляет 2,2°. В то же время угол между плоскостями пятичленного хелатного цикла и бензольного кольца терефталевой кислоты достигает 10,8°, что свидетельствует о некопланарном их расположении.

Таблица 2.

Основные длины связей (d) и валентные углы (ω)  
в молекуле комплекса 1

Связь	d, Å	Угол	ω, град.
Cu1-N1	1.9302(16)	N1Cu1O1	92.05(6)
Cu1-O1	1.9425(14)	N1Cu1O2	80.98(6)
Cu1-O2	1.9795(13)	O1Cu1O2	166.96(6)
Cu1N3	2.0096(16)	N1Cu1N3	164.55(7)
Cu1N4	2.3239(18)	O1Cu1N3	90.07(6)
N1-C7	1.288(3)	O2Cu1N3	93.80(6)
N1-N2	1.395(2)	N1Cu1N4	97.66(6)
N2-C8	1.313(3)	O1Cu1N4	94.21(6)
O1-C1	1.318(2)	O2Cu1N4	97.63(6)
O2-C8	1.292(2)	N3Cu1N4	97.44(6)
C1-C2	1.411(3)	C7N1Cu1	128.75(14)
		N2N1Cu1	114.61(12)

Атом меди несколько приподнят над основанием тетрагональной пирамиды и отклоняется в сторону аксиального атома азота на 0,230 Å. Длины связей в пределах бензольных колец и координированных молекул пиридина имеют обычные значения [13].

Общий вид молекулы комплекса 2 представлен на рис. 2, наиболее важные длины связей и валентные углы сведены в табл. 3. Комплекс имеет биядерное строение и содержит два структурно эквивалентных атома меди, расположенные на расстоянии 10,722 Å друг от друга. Координационный полиэдр образован двумя атомами кислорода и атомом азота дважды депротонированного ацилгидразонного фрагмента. Четвертое место в координационной сфере занято атомом азота молекулы пиридина (длина связи Cu1-N3 составляет 2,000 Å).

Длины связей C8-N2 (1.313 Å) C7-N1 (1.291 Å) несколько превышают стандартную длину двойной связи углерод-азот. В то же время связь N1-N2 (1.396 Å) короче стандартной одинарной связи азот-азот. Угол между плоскостями Cu1O1C1C6C7N1 и Cu1N1N2C8O2 равен 5,7°. Шестичленный металлоцикл заметно изогнут, при этом феноксильный атом кислорода выведен из плоскости Cu1N1N2C8 на 0,153 Å. Циклогексановое кольцо имеет конформацию кресла с экваториально расположенными координационными полиэдрами. Плоскость C11C11'C10'C10 практически перпендикулярна плоскости пятичленного хелатного цикла, угол между ними составляет 85,7°

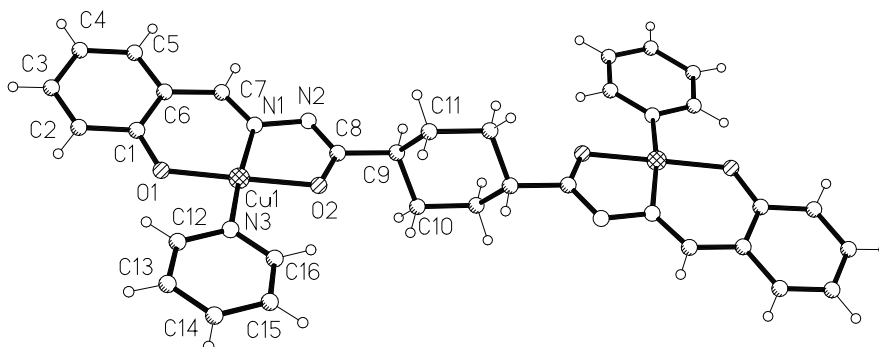


Рис. 2. Общий вид и нумерация атомов комплекса 2.

Таблица 3.

 Основные длины связей ( $d$ ) и валентные углы ( $\omega$ ) в молекуле комплекса 2

Связь	$d$ , Å	Угол	$\omega$ , град.
Cu1-O1	1.9043(18)	O1Cu1N1	93.10(9)
Cu1-N1	1.915(2)	O1Cu1O2	172.19(8)
Cu1-O2	1.9397(18)	N1Cu1O2	80.98(8)
Cu1-N3	2.000(2)	O1Cu1N3	92.58(9)
N1-C7	1.291(3)	N1Cu1N3	170.34(9)
N1-N2	1.396(3)	O2Cu1N3	94.00(9)
N2-C8	1.313(3)	C7N1Cu1	127.51(19)
N3-C16	1.330(4)	N2N1Cu1	115.26(17)
O1-C1	1.322(3)	C16N3Cu1	121.9(2)
O2-C8	1.289(3)	C12N3Cu1	120.7(2)
C8-C9	1.497(3)	C1O1Cu1	126.08(17)
		C8O2Cu1	110.56(17)

Интересной особенностью кристаллической структуры соединения **2** является упаковка комплексов в полимерные цепи за счет сил гидрофобного невалентного  $\pi/\pi$ -взаимодействия (стекинг) между координационными полиэдрами. При этом расстояние между плоскостями Cu1O1C1C6C7N1N2C8O2 составляет 3.578 Å, а атомы меди и участвуют в слабом дополнительном взаимодействии с феноксидным атомом кислорода (расстояние Cu1 ... O2' составляет 2.903 Å) (рис. 3). В centrosимметричном димерном фрагменте Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> атомы меди расположены на расстоянии 3,664 Å, которое сильно превосходит обычное расстояние между катионами меди(II) в феноксидных димерах ( $\approx 3,0$  Å) [14]. Величины валентных углов CuOCu и OCuO равны 97,13 и 82,87 ° соответственно.

Атом меди выведен из плоскости основания пирамиды в сторону феноксильного атома кислорода на 0,029 Å, что, в общем-то, малохарактерно для координации меди по типу [4+1]. Обычно отклонения центрального атома от плоскости основания пирамиды для комплексов данного лежат в пределах 0,11 – 0,21 Å [3,4].

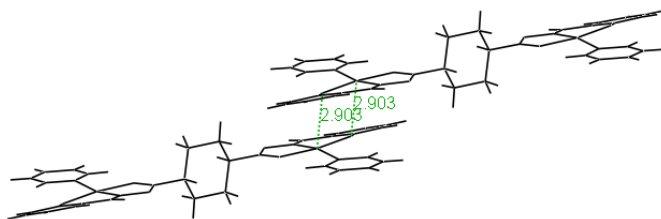


Рис. 3. Фрагмент кристаллической структуры комплекса 2.

### ВЫВОД

Комплексы меди(II) с бис(салицилиден)гидразами 1,4-бензолдикарбоновой кислоты состава  $[\text{Cu}_2\text{L}\cdot 4\text{Pirrolidine}]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$  и 1,4-циклогександикарбоновой кислоты состава  $[\text{Cu}_2\text{L}\cdot 2\text{Py}]$  имеют близкое молекулярное строение, но сильно отличаются организацией кристаллической структуры, что может быть вызвано разной природой растворителя, использованного при выращивании монокристаллов и входящего в состав координационного полиэдра катиона меди(II).

### Список литературы

1. Mikuriya M. The Crystal Structures of a Dicopper(II) Complex Containing Two  $\text{N}_4$ -Macrocyclic Rings Connected with an Ethylene Chain / M. Mikuriya, K. Hamada, S. Kida // *Bull. Chem. Soc. Japan*. - 1985. - Vol. 58. - № 6. - P. 1839-1840.
2. Foster K. A. 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.
3. Larin G. M. Weak Spin-Spin Exchange Coupling in Copper(II) Dimers with Long Copper-Copper Distances / G. M. Larin, V. F. Shul'gin // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. - 2006. - Vol. 51. - Suppl.1. - P. S28-S48.
4. Ларин Г. М. Обменные взаимодействия в биядерных комплексах меди(II) с ацилгидразами предельных дикарбоновых кислот / Г. М. Ларин, В. В. Минин, В. Ф. Шульгин // *Успехи химии*. - 2008. - Т. 77 - № 5. - С. 477-491.
5. Ларин Г. М. Структура и спектр ЭПР биядерных комплексов меди(II) с бис(салицилиден)гидразоном глутаровой кислоты / Г. М. Ларин, В. Ф. Шульгин, Е. А. Сарнит // *Журн. неорган. химии*. - 2000. - Т. 45. - № 6. - С. 1010-1015.
6. Ларин Г. М. Молекулярное строение и спектры ЭПР комплексов меди(II) с ацилгидразами 2-гидроксипропиофенона / Г. М. Ларин, В. Ф. Шульгин, А. Н. Гусев [и др.] // *Известия Академии наук. Серия химическая*. - 2004. - № 5. - С. 740-743.
7. Шульгин В. Ф. Спейсерированные биядерные комплексы меди(II) с ацилгидразами алифатических дикарбоновых кислот и 2-гидрокси-5-нитроацетофенона / В. Ф. Шульгин, А. Н. Гусев, А. Н. Чернега [и др.] // *Известия Академии наук. Серия химическая*. - 2007. - № 2. - С. 229-233.

8. Шульгин В. Ф. 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». – 2006. – Т. 19 (58). - № 2. - С. 139-14.
9. Шульгин В. Ф. Молекулярная и кристаллическая структура биядерного комплекса меди(II) с диацилдигидразоном 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.
10. Ларин Г.М. Спектры ЭПР и строение биядерных комплексов меди(II) с ацилдигидразами бензолдикарбоновых кислот / Г. М. Ларин, А. Н. Гусев, Ю. В. Труш [и др.] // Известия РАН. Серия химическая. – 2007. - № 10. - С. 1898-1905.
11. Pardo E. Ligand design for multidimensional magnetic materials: a metallosupramolecular perspective / E. Pardo, R. Ruiz-Garsia, J. Cano [et al] // Dalton Trans. - 2008. - № 21. - P. 2769–2900.
12. Sheldrick G. M. SHELX97. Program for the Solution of Crystal Structures / G. M. Sheldrick. - Göttingen University, Göttingen (Germany), 1997.
13. Allen F. H. 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. 2 – 1987. – Pt. 2. - № 12. – S. 1-19.
14. Шульгин В. Ф. Внутрикислотные соединения меди(II) с салицилиденгидразами арилоксикарбоновых кислот / В. Ф. Шульгин, О. В. Конник, К. В. Работягов [и др.] // Журн. неорг. химии. – 1994. – Т. 39. - № 9. – С. 1486–1492.

*Шульгин В.Ф., Русанов Е.Б., Труш Ю.В. Дослідження кристалічної структури биядерних комплексів купрум(II) з біс(саліциліден)гідрозонами 1,4-бензедикарбонової кислоти і 1,4-циклогександикарбонової кислоти // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2009. – Т.22 (61). – № 1. – С. 195-202.*

Методом рентгеноструктурного аналізу досліджено кристалічну структуру комплексу купрум(II) з біс(саліциліден)гідрозонами 1,4-бензедикарбонової кислоти і 1,4-циклогександикарбонової кислоти. Комплекс на основі біс(саліциліден)гідрозону 1,4-бензедикарбонової кислоти складу  $[\text{Cu}_2\text{L}\cdot 4\text{Pirrolidine}]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ : кристали моноклінні,  $a = 15.5142(7)$ ,  $b = 13.8784(6)$ ,  $c = 17.8873(8)$  Å,  $\beta = 91.990(2)^\circ$ . Просторова група C2/c, Z = 4. Число симетрично незалежних відбитків 4269, R = 0.0303;  $R_w = 0.0827$ . Комплекс має молекулярну будову і містить два еквівалентні атоми купрум, розташовані на відстані 11,021 Å один від одного. Координаційний поліедр атому купрум має геометрію тетрагональної піраміди. Комплекс на основі біс(саліциліден)гідрозону 1,4-циклогександикарбонової кислоти складу  $[\text{Cu}_2\text{L}\cdot 2\text{Py}]$ : кристали трикліні  $a = 8.1852(4)$ ,  $b = 8.5157(5)$ ,  $c = 11.6553(7)$  Å,  $\alpha = 80.678(3)$ ,  $\beta = 70.041(4)$ ,  $\gamma = 74.803(3)^\circ$ . Просторова група P-1, Z = 1. Число симетрично незалежних відбитків 3053, R = 0.0395;  $R_w = 0.0917$ . Комплекс має молекулярну будову і містить два еквівалентні атоми купрум, розташовані на відстані 10,772 Å один від одного. Координаційний поліедр атому купрум має квадратну геометрію.

**Ключові слова:** купрум(II), ацилдигідрозони, 1,4-бензедикарбонова кислота, 1,4-циклогександикарбонова кислота, кристалічна структура, рентгеноструктурний аналіз.

*Shul'gin V.F., Rusanov E.B. Trush Yu.V. Crystal structures of the binuclear copper(II) complexes with bis(calicyliden)hydrazones of the 1,4-benzenedicarboxylic acid and 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid // Uchenye zapiski Tavricheskogo Natsionalnogo Universiteta im. V. I. Vernadskogo. Series «Biology, chemistry». – 2009. – V.22 (61). – № 1. – P. 195-202.*

The crystal structures of the binuclear copper(II) complexes with bis(calicyliden)hydrazones of the 1,4-benzenedicarboxylic acid and 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid were investigated by X-Ray method. Complex of the 1,4-benzenedicarboxylic acid bis(calicyliden)hydrazones  $[\text{Cu}_2\text{L}\cdot 4\text{Pirrolidine}]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ : crystals are monoclinic  $a = 15.5142(7)$ ,  $b = 13.8784(6)$ ,  $c = 17.8873(8)$  Å,  $\beta = 91.990(2)^\circ$ . Space group C2/c, Z = 4. Number of unique reflections 4269, R = 0.0303;  $R_w = 0.0827$ . Complex have a molecular structure and consist of two equivalent copper atoms spaced at 11,021 Å. Copper coordination polyhedron are square pyramidal. Complex of the 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid bis(calicyliden)hydrazones  $[\text{Cu}_2\text{L}\cdot 2\text{Py}]$ : crystals are

triclinic,  $a = 8.1852(4)$ ,  $b = 8.5157(5)$ ,  $c = 11.6553(7)$  Å,  $\alpha = 80.678(3)$ ,  $\beta = 70.041(4)$ ,  $\gamma = 74.803(3)^\circ$ . Space group P-1,  $Z = 1$ . Number of unique reflections 3053,  $R = 0.0395$ ;  $R_w = 0.0917$ . Complex have a molecular structure and consist of two equivalent copper atoms spaced at 10,772 Å. Copper coordination polyhedron are square.

**Keywords:** copper(II), acylhydrazones. 1,4-benzenedicarboxylic acid, 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid, crystal structures, X-Ray analysis.

*Поступила в редакцию 28.04.2009 г.*