Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского
Серия «Биология, химия». Том 20 (59). 2007. № 3. С. 134-141.

УДК 546.562 + 547.288.3 + 544.175

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТРУРЫ КОМПЛЕКСА МЕДИ(II) С ДИАЦИЛГИДРАЗОНОМ ИЗОФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ И 2-ГИДРОКСИ- 5-МЕТИЛАЦЕТОФЕНОНА

Шульгин В.Ф., Русанов Э.Б., Труш Ю.В.

Синтезирован и исследован методом рентгеноструктурного анализа биядерный комплекс меди(II) с диацилгидразоном изофталевой кислоты и 2-гидрокси-5-метилацетофенона (H_4L) состава $[Cu_2L{\cdot}3Py]_2$. Кристаллы моноклинные: a = 12.1996(12), b = 17.7295(17), c = 17.9339(17) Å, β = 109.7450(10)°, пространственная группа P21/n , Z = 4. Комплекс построен по типу "димер димеров" и содержит две биядерные субъединицы, связанные в центросимметричный димер за счет слабой координации катионом меди феноксильного атома кислорода соседней биядерной молекулы с образованием фрагмента Cu_2O_2, в котором катионы меди расположены на расстоянии 3,409 Å друг от друга. Расстояние между катионами меди(II) внутри биядерной субъединицы составляет 8,56 Å. Координационные сферы катионов меди образованы донорными атомами (2N + O) дважды депротонированного ацилгидразонного фрагмента и атомом азота молекулы пиридина. Один катион меди дополнительно координирует молекулу пиридина, атом азота которой достраивает координационный полиэдр до тетрагональной пирамиды, занимая аксиальную позицию. Второй атом меди участвует в слабом дополнительном взаимодействии с феноксильным атомом кислорода соседней молекулы.

Ключевые слова: медь(II), спейсерированный биядерный комплекс, бензолдикарбоновые кислоты, ацилдигидразоны, кристаллическая структура.

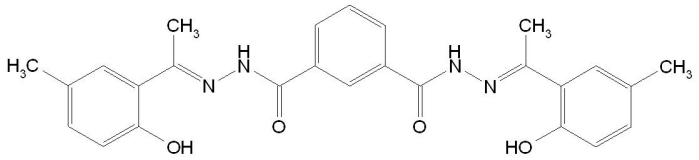
ВВЕДЕНИЕ

Недавно нами был описан новый тип спейсерированных биядерных комплексов меди(II), синтезированных на основе ацилдигидразонов жирно-ароматических кетонов [1-6]. Особенностью молекулярной структуры координационных соединений данного типа является наличие алифатического мостика (спейсера), соединяющего координационные полиэдры. При этом по данным рентгеноструктурного анализа [3, 4] расстояние между катионами меди достигает 8 Å, что позволяет ожидать независимого поведения парамагнитных центров. Однако, несмотря на значительное разделение катионов меди, в спектрах ЭПР спейсерированных биядерных комплексов наблюдаются все особенности, характерные для обменных димеров [5], что свидетельствует о реализации внутримолекулярных обменных взаимодействий между неспаренными электронами. Наиболее ярким проявлением данного взаимодействия является регистрация в спектрах ЭПР семи линий СТС за счет взаимодействия неспаренных электронов с двумя эквивалентными ядрами меди. Следует отметить, что семь

линий СТС от двух ядер меди крайне редко наблюдалась в спектрах ЭПР жидких и замороженных растворов спейсерированных биядерных комплексов с ароматическим спейсером [7, 8].

Рентгеноструктурное исследование комплекса меди(II) с салицилиденгидразоном изофталевой кислоты [9] показало, что данный тип спейсерированных димеров обладает основными структурными особенностями биядерных комплексов на основе алифатических дикарбоновых кислот. В то же время для соединений данного типа характерной оказалась склонность к невалентным π/π-взаимодействиям между псевдоароматическими системами сопряженных хелатных циклов, приводящим к упаковке плоских молекул в стопки (стэкинг).

Задачей настоящей работы является исследование молекулярной и кристаллической структуры комплекса меди(II) с диацилгидразоном 1,3-бензолдикарбоновой (изофталевой) кислоты и 2-гидрокси-5-метилацетофенона.



МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Синтез исследуемого координационного соединения осуществлен по следующей методике. К 0,005 моль ацилдигидразона изофталевой кислоты и 2-гидрокси-5-метилацетофенона в 30 мл пиридина добавили 0,01 моль моногидрата ацетата меди(II). Смесь перемешивали при нагревании на магнитной мешалке в течение 16 часов. Полученный раствор отфильтровали и после охлаждения до комнатной температуры высадили комплекс водой. Выделившийся осадок отфильтровали, промыли на фильтре последовательно водой и спиртом и высушили на воздухе. В результате получен мелкокристаллический порошок темно-зеленого цвета. Выход 65-70% от теоретически возможного. По данным элементного и термического анализа состав комплекса отвечает формуле $Cu_2L{\cdot}2Py{\cdot}2H_2O$ (**1**). Найдено, %: Cu 16,34; N 10,57. Для $C_{36}H_{36}Cu_2N_6O_6$ вычислено, %: Cu 16,38; N 10,83. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{max}$, см$^{-1}$): ν(C=N) 1595, ν(N=C-O-) 1520. Содержание меди рассчитано на основании данных трилонометрического титрования после термического разложения навески, азот определен микрометодом по Дюма. ИК-спектры образцов, спрессованных с KBr, исследованы в диапазоне 4000-400 см$^{-1}$ на спектрофотометре Specord-75 IR.

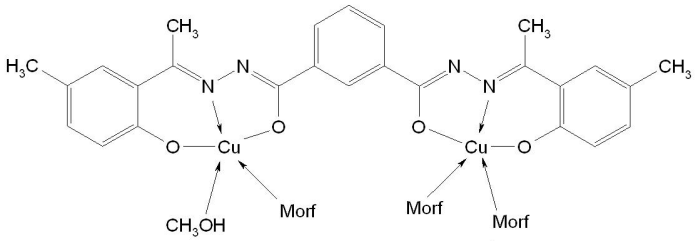
Рентгеноструктурное исследование монокристалла соединения [$Cu_2L{\cdot}3Py$] (**2**), выращенного перекристаллизацией комплекса **1** из смеси пиридин - метанол (5 : 1), с линейными размерами 0,53x0,22x0,15 мм проведено при 296 K на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker Smart Apex II (MoK_α - излучение, графитовый монохроматор, λ = 0,71073 Å, варьирование θ от 1,67 до 26,5 °, сегмент сферы $-15 \le h \le 15$, $-22 \le k \le 13$, $-10 \le l \le 21$). Было собрано 13403 отражений, 5883 из которых

оказались симметрично независимы. Кристаллы моноклинные: a = 12,1996(12), b = 17,7295(17), c = 17,9339(17) Å, β = 109,7450(10)°, пространственная группа P21/n , Z = 4. Для состава $C_{41}H_{37}Cu_2N_7O_4$ M = 818,86 г/моль, $d_{выч}$ = 1,490 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 [10]. В уточнении использовано 3074 отражений с $I > 2\sigma(I)$. Окончательные значения факторов расходимости R = 0,0479 и R_w = 0,1010; GOF =0,802. Атомы водорода посажены геометрически как "наездники" и их позиции уточнялись вместе с позициями соответствующих атомов углерода. Остаточная электронная плотность из разностного ряда Фурье составляет 0,32 и –0,39 e/Å^3. Полный набор рентгеноструктурных данных будет задепонирован в Кембриджском банке структурных данных.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее нами было установлено, что спейсерированный димер меди [Cu_2L·2Mrf·MeOH], полученный на основе салицилиденгидразона изофталевой кислоты имеет молекулярное строение и состоит из дискретных комплексов.



Атомы меди расположены на расстоянии 10,29 Å друг от друга и структурно неэквивалентны. Координационная сфера одного атома меди имеет геометрию искаженного квадрата, образованного двумя атомами кислорода и атом азота дважды депротонированного гидразонного фрагмента, а также атомом азота молекулы морфолина. Второй атом меди координирован по типу [4+1] и имеет тетрагонально-пирамидальную геометрию ближайшего окружения с молекулой метанола в аксиальной позиции. Интересной особенностью кристаллической структуры исследуемого соединения является связывание бензольных колец и хелатных циклов соседних молекул, плоскости которых расположены на расстоянии около 3,50 Å, силами невалентного π/π-взаимодействия [9].

Исследуемый комплекс **2** имеет более сложное строение и содержит мономерные биядерные субъединицы, атомы меди которых расположены на расстоянии 8,56 Å друг от друга и структурно неэквивалентны. Общий вид молекулы представлен на рис. 1, наиболее важные длины связей и валентные углы сведены в табл. 1 и 2.

Координационный полиэдр атома меди Cu2 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 Cu2-N6 составляет 2,026 Å.

Атом азота второй молекулы пиридина занимает вершину тетрагональной пирамиды и слабо координирован, расстояние Cu2-N7 составляет 2,413 Å.

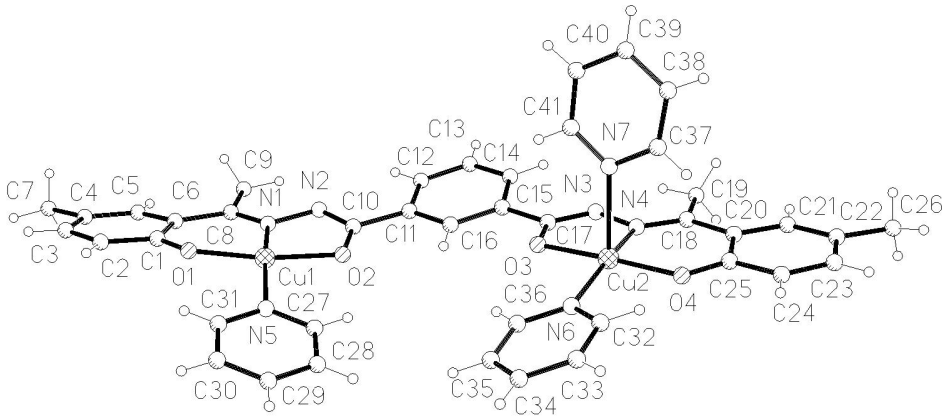


Рис.1. Мономерная субъединица комплекса [$Cu_2L{\cdot}3Py$].

Таблица 1.

Основные длины связей (d) в молекуле комплекса [$Cu_2L{\cdot}3Py$]

Связь	d, Å	Связь	d, Å	Связь	d, Å
Cu1-O1	1,882(3)	Cu1-O2	1,930(2)	Cu1-N1	1,939(3)
Cu1-N5	2,015(3)	Cu2-O4	1,880(3)	Cu2-N4	1,935(3)
Cu2-O3	1,942(3)	Cu2-N6	2,026(3)	Cu2-N7	2,413(4)
N1-N2	1,408(4)	N3-N4	1,391(4)	C1-O1	1,305(5)
C1-C2	1,405(5)	C1-C6	1,440(5)	C4-C7	1,515(7)
C5-C6	1,392(6)	C6-C8	1,477(5)	C8-N1	1,289(5)
C8-C9	1,509(5)	C10-O2	1,298(5)	C10-N2	1,309(5)
C10-C11	1,501(5)	C11-C16	1,388(5)	C14-C15	1,388(5)
C15-C16	1,393(5)	C15-C17	1,470(6)	C17-O3	1,294(4)
C17-N3	1,311(4)	C18-N4	1,307(5)	C18-C20	1,442(6)
C18-C19	1,518(5)	C20-C21	1,407(5)	C25-O4	1,310(4)
C27-N5	1,339(6)	C27-C28	1,363(7)	C28-C29	1,353(7)
C29-C30	1,347(7)	C30-C31	1,395(7)	C31-N5	1,333(5)
C32 N6	1,312(6)	C32-C33	1,377(6)	C41-N7	1,313(6)

Таблица 2.

Основные валентные углы (ω) в молекуле комплекса [$Cu_2L{\cdot}3Py$]

Угол	ω, °	Угол	ω, °	Угол	ω, °
O1C1C2	117,5(4)	O1C1C6	125,9(3)	C2C1C6	116,6(4)
N1C8C6	121,2(3)	N1C8C9	120,0(3)	C6C8C9	118,8(4)
O2C10N2	126,2(3)	O2C10C11	117,3(4)	N2C10C11	116,4(3)
C11C16C15	121,2(3)	O3C17N3	125,0(4)	O3C17C15	118,1(3)
N3C17C15	116,7(3)	N4C18C20	121,9(3)	N4C18C19	118,5(4)
C23C24C25	122,5(4)	O4C25C24	116,6(3)	O4C25C20	126,1(4)
N7C41C40	124,2(5)	O1Cu1O2	171,14(1)	O1Cu1N1	92,45(12)
O2Cu1N1	82,74(12)	O1Cu1N5	91,71(13)	O2Cu1N5	91,71(13)
N1Cu1N5	169,48(14)	O4Cu2N4	93,82(12)	O4Cu2O3	173,95(11)
N4Cu2O3	82,17(12)	O4Cu2N6	90,46(12)	N4Cu2N6	168,16(14)
O3Cu2N6	92,62(12)	O4Cu2N7	91,30(14)	N4Cu2N7	91,89(13)
O3Cu2N7	93,35(15)	N6Cu2N7	99,05(13)	C8N1N2	117,6(3)
C8N1Cu1	129,8(2)	N2N1Cu1	112,5(2)	C10N2N1	109,3(3)
C17N3N4	110,3(3)	C18N4N3	118,3(3)	C18N4Cu2	128,5(3)
N3N4Cu2	113,2(2)	C31N5C27	117,3(4)	C31N5Cu1	121,3(3)
C27N5Cu1	121,4(3)	C32N6C36	116,9(4)	C32N6Cu2	121,5(3)
C36N6Cu2	121,6(3)	C42N7C37	116,6(5)	C37N7Cu2	119,3(4)
C41N7Cu2	121,9(4)	C1O1Cu1	126,8(2)	C10O2Cu1	108,5(3)
C17O3Cu2	109,3(2)	C25O4Cu2	126,7(2)		

Длины связей C18-N4 (1,307 Å) и C17-N3(1,311 Å) несколько превышают стандартную длину двойной связи углерод азот (1,277 – 1,280 Å). В то же время связь N3-N4 (1,391 Å) несколько короче стандартной одинарной связи азот-азот (1.451 Å), что типично для комплексов меди(II) с ацилгидразонами [3,4,11,12] и свидетельствует о частичной делокализации двойных связей в пределах хелатофорной группировки с образованием сопряженной π-системы. Хелатные циклы лежат в одной плоскости, угол между плоскостями Cu2O4C25C20C18N4 и Cu2N4N3C17O3 равен 1,9 °. Бензольное кольцо кетонного фрагмента практически лежит в плоскости шестичленного хелатного цикла, угол между их плоскостями составляет 1,4 °. В то же время угол между плоскостями пятичленного хелатного цикла и бензольного кольца изофталевой кислоты достигает 11,7 °, что свидетельствует о некопланарном их расположении.

Атом меди Cu2 несколько приподнят над основанием тетрагональной пирамиды и отклоняется в сторону слабо координированной молекулы пиридина на 0,134 Å. Длины связей в пределах бензольных колец и координированных молекул пиридина имеют обычные значения [13].

Геометрия ближайшего окружения атома Cu1 в первом приближении может быть описана как искаженно ромбическая. Координационный полиэдр данного 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 Cu1-N5 составляет 2,015 Å. Длины связей C8-N1 (1,289 Å) C10-N2(1,309 Å) несколько превышают стандартную длину двойной связи углерод азот. В то же время связь N1-N2 (1,408 Å) несколько короче стандартной одинарной связи азот-азот. Хелатные циклы практически копланарны, угол между плоскостями Cu1O1C1C6C8N1 и Cu1N1N2C10O2 равен 8,2 °. Бензольное кетонного фрагмента отклоняется от плоскости шестичленного хелатного цикла на 10,4 °. В то же время угол между плоскостями пятичленного хелатного цикла и бензольного кольца изофталевой кислоты достигает 10,4 °, что свидетельствует о некопланарном их расположении.

Столь заметные отклонения в ориентации бензольных колец и плоскостей хелатных циклов двух координационных полиэдров, по-видимому, вызваны дополнительной слабой координацией катионом меди Cu1 феноксильного атома кислорода соседней молекулы, который расположен на расстоянии 2,70 Å от атома меди. Данный вид взаимодействия приводит к объединению мономерных биядерных комплексов с образованием "димера димеров" (рис. 2). В центросимметричном димерном фрагменте Cu_2O_2 атомы меди расположены на расстоянии 3,409 Å, которое сильно превосходит обычное расстояние между катионами меди(II) в феноксильных димерах (≈ 3,0 Å) [14]. Величины валентных углов CuOCu и OCuO равны 94,45 и 85,55 ° соответственно.

Атом меди Cu1 выведен из плоскости основания пирамиды в сторону феноксильного атома кислорода на 0,034 Å, что, в общем-то, мало характерно 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 [3,4,12].

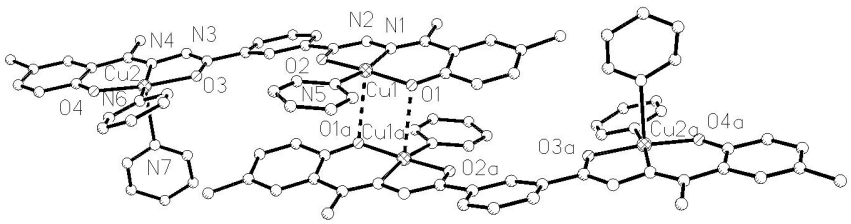


Рис. 2. Общий вид димерной молекулы $[Cu_2L{\cdot}3Py]_2$ (атомы водорода опущены).

ВЫВОДЫ

Изучена молекулярная и кристаллическая структура спейсерированного биядерного комплекса меди(II), синтезированного на основе ацилдигидразона 2-гидрокси-5-метилацетофенона и дигидразида изофталевой кислоты. Установлено, что исследуемое координационное соединение построено по типу "димер димеров" с расстояниями между атомами меди 8,56 Å внутри мономерной биядерной субъединицы и 3,409 Å между атомами меди разных биядерных субъединиц. Объединение биядерных субединиц в димер происходит за счет дополнительной слабой координации феноксильного атома кислорода соседней молекулы атомом меди, геометрия которого без учета дополнительного взаимодействия может быть описана как плоскоквадратная. Второй атом меди координирован по обычному для данного металла типу [4+1].

Список литературы

1. Шульгин В.Ф., Гусев А.Н., Зуб В.Я., Ларин Г.М. Исследование слабых обменных взаимодействий в биядерных комплексах меди(II) с ацилдигидразонами 2-оксиацетофенона методом ЭПР // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2002. - № 12. – С. 2107-2111.
2. Шульгин В.Ф., Гусев А.Н., Зуб В.Я., Ларин Г.М. Спектры ЭПР комплексов меди(II) с ацилдигидразонами 2-гидрокси-5-метил- и 2-гидрокси-5-хлорацетофенона // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2003. - № 6. – С. 1230-1233.
3. 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. АН. - 2003. - Т. 390, № 3. - С. 627-630.
4. Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Гусев А.Н., Чернега А.Н. Молекулярное строение и спектры ЭПР комплексов меди(II) с ацилдигидразонами 2-гидроксипропиофенона // Известия Академии наук. Серия химическая. 2004. - № 5. - С. 740-743.
5. Шульгин В.Ф., Гусев А.Н., Зуб В.Я., Ларин Г.М. Спектры ЭПР спейсерированных димеров меди(II) на основе ацилдигидразонов 5-бром-2-гидроксиацетофенона и алифатических дикарбоновых кислот // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2005. - № 8. - С. 1752-1757.
6. Шульгин В.Ф., Гусев А.Н., Чернега А.Н., Ларин Г.М. Спейсерированные биядерные комплексы меди(II) с ацилдигидразонами алифатических дикарбоновых кислот и 2-гидрокси-5-нитроацетофенона // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2007. - № 2. - С. 229 - 233.
7. Hasty E.F., Colburn T.J., Hendrickson D.N. Copper (II) and Vanadyl complexes of Binucleating Ligands. Magnetic Exchange Interactions Propagated through an Extensive Organic system // Inorg. Chem. – 1973. – Vol.12. - № 37. – P. 2414-2421.
8. Hasty E.F., Wilson L.J., Hendrickson D.N. Magnetic Exchange Interactions in Transition-Metal Dimers. 14. Binuclear Copper (II) Shiff Base Compounds of Salicylaldehyde with Aromatic Polyamines // Inorg. Chem. – 1978. – Vol.17. - № 7. – P. 1834-1840.
9. Шульгин В.Ф., Труш Ю.В., А.Н. Гусев и др. Исследование кристаллической структуры комплекса меди(II) с бис(салицилиден)гидразоном изофталевой кислоты // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского, 2005. - Т. 18 (58) - № 3. - С. 144-150.
10. Sheldrick G.M. *SHELX97. Program for the Solution of Crystal Structures. Göttingen University, Göttingen* (Germany), 1997.
11. Larin G.M., Shul'gin V.F., Sarnit E.A. Weak long-range spin-spin exchange interaction in a copper(II) complex // Mendeleev Commun.. –1999. - № 4. - P. 129-130.
12. Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Сарнит Е.А. Структура и спектр ЭПР биядерных комплексов меди(II) с бис(салицилиден)гидразоном глутаровой кислоты // Журн. неорган. химии. – 2000. - Т. 45. - № 6. – С. 1010-1015.

13. Allen F.H., Kennard O., Watson D.G. et al. Tables of lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds // J. Chem. Soc. Perkin Trans. – 1987. – Pt. 2. - № 12. – S. 1-19.
14. Шульгин В.Ф., Конник О.В., Работягов К.В. и др. Внутрикомплексные соединения меди(II) с салицилиденгидразонами арилоксикарбоновых кислот // Журн. неорган. химии. – 1994. – Т. 39. - № 9. – С. 1486 – 1492.

Шульгін В.Ф., Русанов Е.Б., Труш Ю.В. **Дослідження кристалічної та молекулярної структури комплексу купруму(II) з диацилгідразоном ізофтальової кислоти и 2-гідрокси-5-метилацетофенону** // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія «Біологія, хімія». – 2007. – Т. 20(59). – № 3. – С. 134-141.

Синтезовано і досліджено методом рентгеноструктурного аналізу біядерний комплекс купруму(II) і диацилгідразоном ізофтальової кислоти і 2-гідрокси-5-метилацетофенону (H_4L) складу $[Cu_2L{\cdot}3Py]_2$. Кристали моноклинні: a = 12.1996(12), b = 17.7295(17), c = 17.9339(17) Å, β = 109.7450(10)°, просторова група P21/n , Z = 4. Комплекс побудований за типом "димер димерів" і містить дві біядерні субодениці, пов'язані у центросиметричний димер за рахунок слабкої координації катіоном купруму феноксильного атому оксигену сусідньої молекули і утворенням фрагменту Cu_2O_2, у якому катіони купруму розташовані на відстані 3,409 Å один від одного. Відстань між катіонами купруму(II) у біядерній субодиниці складає 8,56 Å. Координаційні сфери катіонів купруму утворені донорними атомами (2N + O) двічі депротонованого ацилгідразонного фрагменту і атомом нітрогену молекули піридину. Один катіон купруму додатково координує молекулу піридину, атом нітрогену якій добудовує координаційний поліедр до тетрагональної піраміди та займає аксіальну позицію. Другий атом купруму бере участь у слабкій додатковій взаємодії з феноксильним атомом оксигену сусідній молекули.

Ключові слова: купрум(II), спейсерований біядерний комплекс, бензолдикарбонові кислоти, ацилдигідразони, кристалічна структура.

Shul'gin V.F., Rusanov E.B., Trush Yu.V. **Crystalline and molecular structure investigation of the copper(II) complex with isophtalic acid and 2-hydroxy-5-methylacetophenons bisacylhydrazone** // Uchenye zapiski Tavricheskogo Natsionalnogo Universiteta im.V.I. Vernadskogo. Series "Biology, chemistry" - 2007. – V.20(59). – № 106-113. – P. 134-141.

Binuclear copper(II) complex of 1,3-benzendicarboxilyc acid and 2-hydroxy-5-methylacetophenone (H_4L) $[Cu_2L{\cdot}3Py]$ has been synthesized and investigated by X-ray method. Crystals are mono clinic: a = 12.1996(12), b = 17.7295(17), c = 17.9339(17) Å, β = 109.7450(10)°, space group P21/n , Z = 4. Complex are building as a "dimer of dimers" and consist of two binuclear subunits, that are connected in centered dimers by weak copper co-ordination witch phenoxylic oxygen atom of neighboring molecule that leads to Cu_2O_2 fragment in that copper atoms are displaced on 3.409 Å appeared. Intramolecular distances in binuclear subunits are 8.56 Å. Copper atoms coordination polyhedrons are square and build by donor atoms (2N + O) of bisacylhydrazone and pyridine nitrogen atom. One copper atom are coordinated with other pyridine molecule and nitrogen atom completed coordination polyhedron to square pyramid which disposition in the axial position. Second copper atom take places in the weak interaction witch phenoxylic oxygen atom of the neighboring molecule.

Keywords: copper(II), space-armed binuclear complex, benzendicarboxylic acids, acyldihydrazones, crystal structure.

Поступила в редакцию 05.10.2007 г.