

УДК 546.562 + 547.288.3 + 544.175

СПЕЙСЕРИРОВАННЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ(II) НА ОСНОВЕ САЛИЦИЛИДЕНГИДРАЗОНОВ ИМИНОДИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Конник О.В.¹, Замниус Е.А.², Гусев А.Н.², Шульгин В.Ф.²

¹*Севастопольский научно-производственный центр стандартизации, метрологии и сертификации, Севастополь, Россия*

²*Таврический национальный университет имени В.И. Вернадского, Симферополь, Республика Крым, Россия
E-mail: shulvic@gmail.com*

Описаны синтез и результаты исследования методами химического и термогравиметрического анализа, ИКС и ЭПР комплексов меди и цинка с биссалицилиденгидразоном иминодиуксусной кислоты (H_4L) состава $Cu_2L \cdot 2Py \cdot 2CH_3OH$ (**1**) и $Cu_2LZn(CH_3COO)_2 \cdot 4Py \cdot CH_3OH$ (**2**). Молекулярное строение и кристаллическая структура комплекса **2** изучены методами рентгеноструктурного анализа. В спектрах ЭПР исследованных комплексов регистрируется сверхтонкая структура из семи линий, указывающая на обменное взаимодействие неспаренных электронов с двумя эквивалентными ядрами атомов меди.

Ключевые слова: медь(II) комплексы, цинк комплексы, иминодиуксусная кислота, салицилиденгидразон, ЭПР, СТС, рентгеноструктурный анализ.

ВВЕДЕНИЕ

Аминокислоты являются одним из традиционных объектов исследования современной химии координационных соединений [1]. Среди представителей данного класса повышенный интерес вызывают соединения, в которых две карбоксильные группы связаны через иминогруппу или азотсодержащий гетероцикл. Примером таких пролигандов могут служить иминодиуксусная кислота и 2,6-пиридиндикарбоновая кислота, взаимное расположение карбоксильных групп и атома азота в которых способствует замыканию сопряженных хелатных циклов при комплексообразовании и приводит к прочным координационным соединениям. Модифицирование карбоксильной группы, в частности использование гидразидов и далее гидразонов, в том числе и салицилиденгидразонов, расширяет координирующие способности лигандных систем данного типа. Согласно литературным данным салицилиденгидразоны пиридиндикарбоной и иминодиуксусной кислоты являются удобными лигандами при конструировании трехъядерных комплексов меди(II), а также гексаъядерных структур и координационных полимеров [2–4].

В настоящей работе описан синтез биядерного комплекса меди(II) с бис(салицилиденгидразоном) иминодиуксусной кислоты (H_4L) и гетероядерного комплекса димеди-цинка на его основе.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Синтез исследуемых соединений

$Cu_2L \cdot 2Py \cdot 2CH_3OH$ (**1**). К суспензии 0,81 г (5 ммоль) гидразида иминодиуксусной кислоты в 30 мл метанола добавили 1,35 г (11 ммоль) салицилового альдегида. Реакционную смесь кипятили при перемешивании на магнитной мешалке в течение 2 часов. Образовавшийся осадок оставили на 12 часов. К полученной суспензии добавили 2,0 г (10 ммоль) моногидрата ацетата меди(II) и кипятили при перемешивании. Через 12 часов образовался темно-зеленый осадок, который был отфильтрован и высушен на воздухе. Полученное соединение растворили в минимальном количестве пиридина, раствор вылили в воду (200 мл). Через 24 часа образовавшийся осадок отфильтровали, промыли небольшим количеством спирта и воды, затем высушили на воздухе до постоянной массы. Выход комплекса составляет 85% от теоретически возможного.

Найдено, масс. %: С 50,55; Н 4,16; N 13,59. Для $C_{30}H_{23}N_7O_6Cu_2$ рассчитано, масс. %: С 51,18; Н 3,27; N 13,93.

$Cu_2LZn(CH_3COO)_2 \cdot 4Py \cdot CH_3OH$ (**2**). К суспензии биядерного комплекса меди(II) с салицилиденгидразоном иминодиуксусной кислоты (**1**) массой 1,1 г (2 ммоль) в 30 мл этанола добавили по каплям пиридин до растворения осадка. К образовавшемуся раствору добавили эквивалентное количество тетрагидрата ацетата цинка (0,51 г, 02 ммоль) и перемешивали смесь при нагревании в течение часа. Полученный раствор отфильтровали и оставили на 24 часа. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли небольшим количеством спирта и высушили на воздухе до постоянной массы. Выход комплекса составляет 60–85% от теоретически возможного.

Найдено, масс. %: С 50,62; Н 4,22; N 12,45. Для $C_{43}H_{44}Cu_2ZnN_9O_9$ рассчитано, масс. %: С 50,42; Н 4,32; N 12,31.

Анализ на содержание углерода, водорода и азота проводили с использованием анализатора Perkin–Elmer 240 С путем сжигания навески образца в токе кислорода с последующим хроматографированием газообразных продуктов сгорания в токе гелия.

ИК-спектры твердых образцов были записаны в таблетках KBr в интервале 4000–400 cm^{-1} на Фурье-спектрометре *Perkin Elmer Spectrum BX*.

Термогравиметрические кривые получены на Q-дериватографе системы *Паулик-Паулик-Эрдей* в статической воздушной атмосфере, скорость нагревания 10 °С/мин, держатель образца - керамический тигель без крышки, эталон - прокаленный оксид алюминия.

Спектры ЭПР жидких растворов записаны на спектрометре *ADANI PS 100.X* в X-диапазоне. Растворитель смесь толуола с пиридином, в качестве стандарта использовался ДФПГ.

Теоретическое моделирование спектров выполняли с помощью комплекса программ, описанных в монографии [5]. В качестве функции формы линии использовали сумму функций Лоренца и Гаусса. В соответствии с теорией релаксации одноцентровые вклады в ширину линии задавали выражением

$$\Delta H_p = \alpha + \beta m_1 + \gamma m_1^2 \quad (1)$$

где m_l – проекция ядерного спина; α , β и γ - параметры ширины линии. Член α учитывает эффекты уширения, одинаковые для всех линий СТС. Коэффициент β определяется произведением g -тензора и тензора сверхтонкого взаимодействия. Коэффициент γ определяется анизотропией СТВ и зависит от времени корреляции вращательного движения парамагнитной частицы в жидкости.

При моделировании учитывали также вклад, обусловленный внутримолекулярными движениями в биядерном комплексе

$$\Delta H_p(1,2) = \delta(m_{l1} - m_{l2})^2 \quad (2)$$

Параметры g_o , a_{Cu} , α , β , γ , δ варьировали до достижения минимума функционала ошибки.

$$F = \frac{1}{N} \left[\sum_{i=1}^N (Y_i^e - Y_i^t)^2 \right] \quad (3)$$

Рентгеноструктурный анализ

Монокристалл комплекса **2**, выращенного из смеси метанол–пиридин проводился на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker Smart Apex II, оборудованном ССД камерой (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, $\lambda=0,71073$ Å) с использованием стандартной процедуры [6]. Учет поглощения в кристаллах выполнен по методу азимутального сканирования. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном приближении с использованием комплекса программ SHELXS-97 и SHELXL-97 [7]. Атомы водорода подсажены геометрически и их позиции уточнялись методом "наездника". Детали рентгенографического эксперимента, расшифровки и уточнения структуры приведены табл. 1. Полный набор рентгеноструктурных данных будет задепонирован в Кембриджском банке структурных данных (deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На термогравиметрической кривой комплекса **1** в интервале температур 60–200 °С наблюдается потеря 9% массы образца, сопровождающаяся эндотермическим эффектом с минимумом на кривой ДТА при 110 °С и соответствующая потере двух молекул метанола. В интервале 200–250 °С наблюдается процесс потери еще 11% массы с минимумом на кривой ДТА при 230 °С, что соответствует потере одной молекулы пиридина. Сразу же после этого начинается термоокислительная деструкция комплекса, плавно переходящей в процесс выгорания органического остатка, который сопровождается широким мощным экзоэффектом с максимумом на кривой ДТА при 400 °С. Процесс завершается при 650 °С и сопровождается потерей 73% массы образца.

Термогравиметрическая кривая комплекса **2** неинформативна ввиду наложения процессов.

Таблица 1

Параметры рентгенографического эксперимента, расшифровки и уточнения структуры комплекса 2

Параметр	Значение
Состав	$[\text{Cu}_2\text{LZn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{Py}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Брутто-формула	$\text{C}_{42}\text{H}_{45}\text{Cu}_2\text{N}_9\text{O}_{12}\text{Zn}$
Размеры кристалла, мм	$0,45 \times 0,50 \times 0,30$
M_r	1060,32
Сингония	<i>ромбическая</i>
Пр. гр.	<i>C2/c</i>
a (Å)	31,6974(12)
b (Å)	10,3023(4)
c (Å)	16,4714(7)
β	119,7460(10)
Z	4
V (Å ³)	4670,1(3)
Температура (К)	296(2)
μ (mm ⁻¹)	1,482
d (выч.) (г/см ³)	1,543
Область θ (град)	2,11–26,50
Диапазон изменения индексов	$-39 < h < 30$ $-12 < k < 10$ $-20 < l < 20$
Измерено рефлексов	22499
Число независимых отражений	4832
Число рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	3513
Число уточняемых параметров	319
R^*	0,0382
R_w^*	0,1010
GOOF	1,060
$\Delta\rho$. max.; min. (e·Å ⁻³)	0,723; -0,523

При образовании комплекса **1** в ИК-спектре исчезает полоса амид-I, проявляющаяся в спектрах салицилиденгидразонов около 1670 см^{-1} , и появляется полоса с максимумом поглощения при 1602 см^{-1} , обусловленная валентными колебаниями группировки $>\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}<$. Образование комплекса сопровождается также появлением полосы поглощения с максимумом при 1548 см^{-1} , отнесенной к валентным колебаниям группировки $-\text{C}(\text{O}-)=\text{N}$.

Димерное строение комплекса подтверждается спектрами ЭПР, в которых при комнатной температуре наблюдается слаборазрешенная СТС от двух эквивалентных ядер меди (рис. 1). Повышение температуры раствора до 353 К улучшает качество спектра, в котором четко проявляется СТС из семи линий с соотношением интенсивностей $1:2:3:4:3:2:1$, свидетельствующая об обменной взаимодействии неспаренных электронов с двумя эквивалентными ядрами меди (рис. 2). Результаты теоретического моделирования спектра (табл. 2) подтверждают димерную модель комплекса.

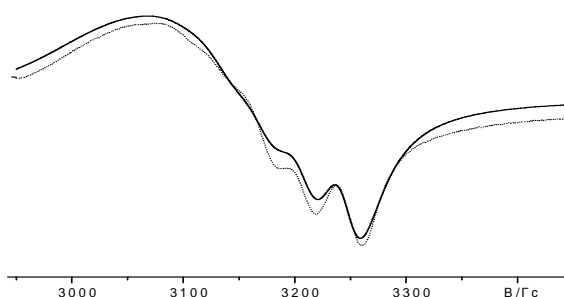


Рис. 1. Спектр ЭПР комплекса **1** при температуре 293 К (пиридин–толуол). Сплошная линия – экспериментальный спектр, прерывистая линия – теоретически рассчитанный спектр.

Таблица 2

Параметры спектров ЭПР биядерных комплексов **1** и **2**

Соединение	Т, К	g_0	$a_{\text{Cu}} \cdot 10^4, \text{ см}^{-1}$	Параметры ширины линий, Гс				σ^* (%)
				α	β	γ	δ	
1	293	2,119	36,7	43,3	13,1	0,15	0,002	4,6
1	353	2,117	36,6	31,2	3,62	0,83	1,38	4,7
2	353	2,118	34,1	26,8	6,65	3,49	0,00	3,9

*) Ошибка, характеризующая отклонение экспериментального спектра от теоретического.

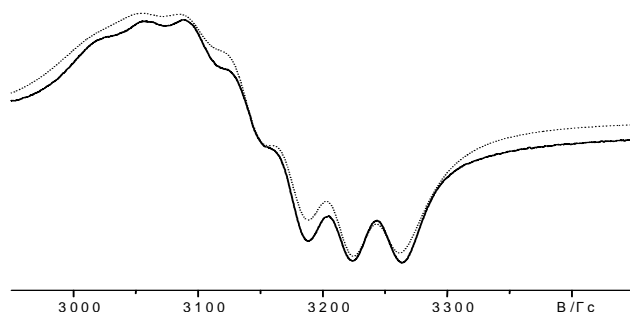
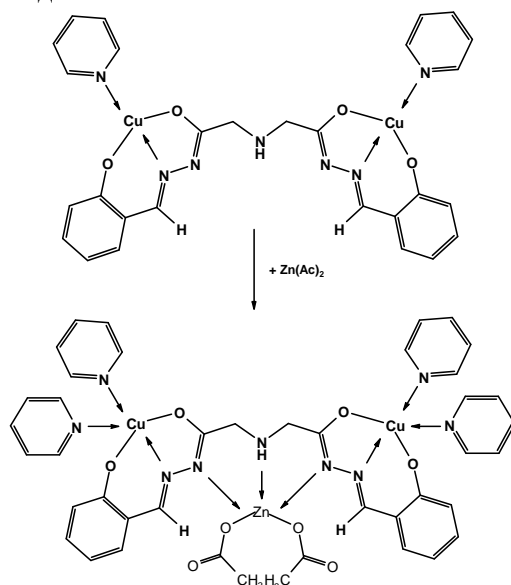


Рис. 2. Спектр ЭПР комплекса **1** при температуре 353 К (пиридин-толуол(сплошная линия – экспериментальный спектр, прерывистая линия – теоретически рассчитанный спектр).

Наличие в комплексе **1** незадействованных донорных центров позволяет использовать его как удобный синтон при конструировании трехъядерных координационных соединений. Так, при взаимодействии комплекса **1** с ацетатом цинка был получен трехъядерный комплекс **2**, содержащий гетерометальную цепочку медь...цинк...медь.



Соединение **2** изучено методами химического и термического анализа, а также ИК-спектроскопии поглощения. Поскольку установить его строение с помощью косвенных методов не представляется возможным, был выполнен рентгеноструктурный анализ монокристалла, выращенного перекристаллизацией из

метанола с добавлением небольшого количества пиридина. Общий вид молекулы представлен на рис. 3.

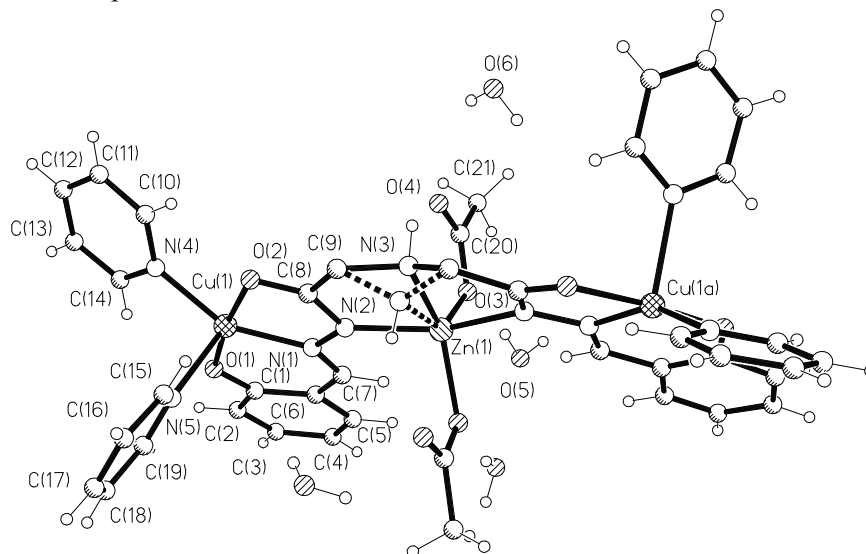


Рис. 3. Молекулярное строение комплекса $\text{Cu}_2\text{LZn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{Py} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2**).

Длины связей, образованных с участием катионов металлов: Zn(1)–O(3) 2,0388(19); Zn(1)–N(2) 2,076(2); Zn(1)–N(3) 2,139(5); Zn(1)–O(3) 2,0388(19); Zn(1)–N(2) 2,076(2); Zn(1)–N(3) 2,139(5); Cu(1)–O(1) 1,903(2); Cu(1)–O(2) 1,9900(19); Cu(1)–N(5) 2,279(3); Cu(1)–N(1) 1,940(2); Cu(1)–N(4) 2,042(2) Å.

Комплекс имеет молекулярное строение, четыре молекулы воды расположены во внешней сфере и связаны прочными водородными связями друг с другом и атомами кислорода координированных цинком ацетат-анионов. Длины связей, образованных катионами меди(II) и цинка с донорными атомами лигандов, имеют обычные значения [8]. В пределах обычных значений лежат также длины связей и валентные углы бинуклеирующего лиганда и ацетат-аниона [9]. Координационный полиэдр катиона меди(II) может быть описан как слегка искаженная тетрагональная пирамида. Атом меди выходит из основания пирамиды на 0,264 Å в сторону атома азота, образующего вершину. Хелатные циклы несколько изогнуты и некопланарны, угол между ними составляет 6,1°.

Координационный полиэдр катиона цинка представляет собой сильно искаженную тригональную бипирамиду с атомами азота N(2) и N(2)', образующими ее вершины. Иминный атом азота N(3) и связанный с ним атом водорода разупорядочны по двум позициям вокруг оси второго порядка. Ацетат-анионы монодентатно связаны с катионом цинка, длины связей кислород-углерод заметно отличаются друг от друга.

В спектре ЭПР раствора медно-цинкового комплекса **2** при комнатной температуре наблюдается слабо разрешенный сигнал из семи линий СТС с параметрами эффективного спинового гамильтониана, близкими к таковым для

исходного спейсированного димера меди (табл. 2). Повышение температуры до 353 К повышает разрешение спектра и семь линий уже видны отчетливо. Величины g -фактора и константы СТС комплексов **1** и **2** различаются незначительно, что свидетельствует либо об отщеплении ацетата цинка в растворе, либо о слабом влиянии диамагнитного катиона цинка на обменные каналы в случае сохранения трехъядерной структуры. В то же время, комплексы заметно отличаются параметрами ширины линий, что свидетельствует в пользу сохранения трехъядерного строения. Особенно это касается параметра δ , отвечающего за внутримолекулярные движения координационных полиэдров меди друг относительно друга; в комплексе **2** он практически обращается в нуль. Очевидно, что катион цинка, координируя донорные атомы азота двух моноядерных субъединиц, препятствует их движению друг относительно друга.

Спектр раствора комплекса **2**, замороженного при 77 К, имеет вид, типичный для систем с аксиальной симметрией ($g_{\parallel}=2,04$; $g_{\perp}=2,30$). При этом в области параллельной ориентации хорошо проявляется СТС от двух эквивалентных ядер меди ($A_{\parallel}=120$ Гс) (рис. 5).

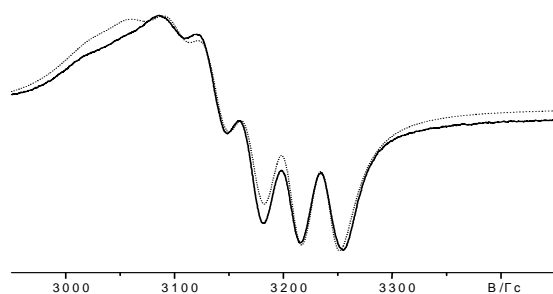


Рис. 4. Спектр ЭПР раствора комплекса **2** при температуре 353 К (пиридин–толуол) (сплошная линия – экспериментальный спектр, прерывистая линия – теоретически рассчитанный спектр).

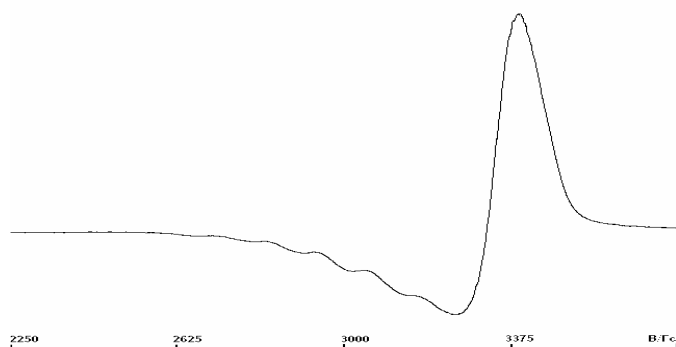


Рис. 5. Спектр ЭПР замороженного раствора комплекса **2** при температуре 77 К (пиридин–толуол).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Синтезированы и исследованы координационные соединения меди(II) и цинка с биссалицилиденгидразоном иминодиуксусной кислоты (H_4L) состава $Cu_2L \cdot 2Py \cdot 2CH_3OH$ (**1**) и $Cu_2LZn(CH_3COO)_2 \cdot 4Py \cdot CH_3OH$ (**2**).
2. Строение синтезированных комплексов однозначно подтверждено данными спектроскопии ЭПР и рентгеноструктурного анализа.
3. В спектрах ЭПР исследуемых комплексов наблюдается сверхтонкая структура из семи линий, свидетельствующая об обменном взаимодействии неспаренных электронов с двумя эквивалентными ядрами меди.

Список литературы

1. Манорик П.А. Разнолигандные биокоординационные соединения металлов в химии, биологии, медицине / П.А. Манорик. – К.: Наукова думка, 1991. – 270.
2. Synthesis, electrochemical and magnetic properties of Cu_3 complexes of a series of new compartmental trinucleating ligands H_4L / X. Chen, S. Zhan, C. Hu [et al.] // Dalton Trans. – 1997, No 1. – P. 245–250.
3. Trinuclear complexes of a series of 'tridentate' hydrazide ligands - structural and magnetic properties / V.A. Milway, L. Zhao, T.S.M. Abedin [et al.] // Polyhedron. – 2003. – Vol. 22. – P. 1271–1279.
4. Adams H. A coordination polymer derived from the copper(II) complex of a bis-(salicylhydrazone) derived from iminodiacetic acid diethyl ester / H. Adams, D. E. Fenton, G. Minardi // Inorganic Chemistry Communications. – 2000. – Vol. 3, No 1. – P. 24–28.
5. Ларин Г.М. Обменные взаимодействия в биядерных комплексах меди(II) с ацилгидразонами предельных дикарбоновых кислот / Г.М. Ларин, В.В. Минин, В.Ф. Шульгин // Успехи химии. – 2008. – Т. 77, № 5. – С. 477–491.
6. SMART (Control) and SAINT (Integration) Software, Version 5.0, Bruker AXS Inc., Madison(WI), 1997.
7. Sheldrick G.M. A short history of SHELX / G.M. Sheldrick // Acta Crystallogr. – 2008. – Vol. A64. – P. 112–122.
8. Tables of bond lengths determined by X-Ray and neutron diffraction. Part 2. Organometallic compounds and co-ordination complexes of the d- and f-block metals / G. Orpen, L. Brammer, F.H.Allen [et al.] // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1989. – Suppl. – P. S1–S83.
9. Tables of bond 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. II. – 1987. – Suppl. – P. S1–S19.

SPACER ARMED COPPER(II) COORDINATION COMPOUNDS ON BASIS OF IMINODIACETIC AND SALICYLIDENHYDRAZONE

Konnik O.V., Zamnius E.A., Gusev A.N., Shul'gin V.F.

*Taurida National V.I. Vernadsky University, Simferopol, Crimea, Russia
E-mail: shulvic@gmail.com*

Synthesis and studies of copper(II) and zinc complexes on iminodiacetic acid salicylidenhydrazone (H_4L) basis composition $Cu_2L \cdot 2Py \cdot 2CH_3OH$ (**1**) and $Cu_2LZn(CH_3COO)_2 \cdot 4Py \cdot CH_3OH$ (**2**) by elemental and thermogravimetric analysis, IR- and EPR-spectroscopy are describe.

$\text{Cu}_2\text{L}\cdot 2\text{Py}\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ was synthesized by iminodiacetic acid's salicylidenhydrazone and copper(II) acetate reaction in methanol solution at pyridine presence. Heteronuclear complex $\text{Cu}_2\text{LZn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{Py}\cdot \text{CH}_3\text{OH}$ by reaction $\text{Cu}_2\text{L}\cdot 2\text{Py}\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ and zinc acetate in ethanol – pyridine mixture was obtained. The composition of complexes was determined by elemental (C, H, and N) analysis, the coordination mode of ligand were studied by IR-spectroscopy data. The structure of complex **2** was studied by X-Ray analysis. The complex has a molecular structure, four water molecules are located in the outer sphere position, and are bounded by strong H-bonds with each other and the oxygen atoms of the acetate anions that are coordinated at zinc. The coordination polyhedron of the copper (II) cation has a slightly distorted tetragonal pyramid geometry. The coordination polyhedron of the zinc cation is strongly distorted trigonal bipyramid with the nitrogen atoms which form its vertex. Imine nitrogen atom and hydrogen atom that is bonded with it are disordered at two positions around the second order axe. Acetate anions are monodentate bonded to the zinc cation.

Poor resolved HFS from two equivalent copper nuclei for both complexes are observed in the EPR spectra at room temperature. Increasing the temperature of the solution to 353 K improves the quality of the spectrum, which clearly manifested HFS at seven lines with an intensity ratio of 1: 2: 3: 4: 3: 2: 1, which is strong argument about exchange interaction of the unpaired electron. Theoretical modelling leads to such results: $g_o = 2,117$ and $a_{\text{Cu}} = 36,6\cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (for complex 1), $g_o = 2,118$ and $a_{\text{Cu}} = 34,1\cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (for complex 2).

The spectrum of the frozen solution of complex **2** at 77 K, has a form typical for axial symmetry systems ($g_{\parallel} = 2,04$ and $g_{\perp} = 2,30$). At the same time in parallel orientation is clearly seen HFS from two equivalent copper nuclei ($A_{\parallel} = 120 \text{ G}$).

Keywords: copper(II) complexes, zinc complexes, iminodiacetic acid, salicylidenhydrazone, EPR, HFS, X-Ray analysis.

Reference

1. Manorik P.A. Ternary biocoordination compounds in chemistry, biology, medicine, *Naukova Dumka*, 270 (1991). (in Russ.).
2. Chen X., Zhan S., Hu C., Synthesis, electrochemical and magnetic properties of Cu_3 complexes of a series of new compartmental trinucleating ligands H_4L , *Dalton Trans.*, (1), 245 (1997).
3. Milway, L. Zhao V.A., Abedin T.S.M., Trinuclear complexes of a series of 'tritopic' hydrazide ligands - structural and magnetic properties, *Polyhedron*, **22**, 1271 (2003).
4. Adams H., Fenton D. E., Minardi G, A coordination polymer derived from the copper(II) complex of a bis-(salicylhydrazone) derived from iminodiacetic acid diethyl ester, *Inorganic Chemistry Communications*, **3** (1), 24 (2000).
5. Larin G.M., Minin V.V., Shul'gin V.F., Exchange interactions in binuclear copper(II) complexes on dicarboxylic acid's acyldihydrazones basis, *Russ Chem Rev*, **77** (5), 451 (2008).
6. SMART (Control) and SAINT (Integration) Software, Version 5.0, Bruker AXS Inc., Madison(WI), (1997).
7. Sheldrick G.M., A short history of SHELX, *Acta Crystallogr*, **A64**, 112 (2008).
8. Orpen G., Brammer L., Allen F.H., Tables of bond lengths determined by X-Ray and neutron diffraction. Part 2. Organometallic compounds and co-ordination complexes of the d- and f-block metals, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, S1 (1989).
9. Allen F.H., Kennard O., Watson D.G., Tables of bond lengths determined by X-Ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, S1 (1987).

Поступила в редакцию 30.09.2014 г.