

УДК 546.562 + 547.288.3 + 544.175

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) НА ОСНОВЕ АЦИЛГИДРАЗОНОВ N-ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АСПАРАГИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Шульгин В.Ф.¹, Русанов Э.Б.², Гусев А.Н.¹, Замниус Е.А.¹, Конник О.В.³

¹Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Украина,
e-mail: vshul@crimea.edu

²Институт органической химии НАН Украины, Киев, Украина

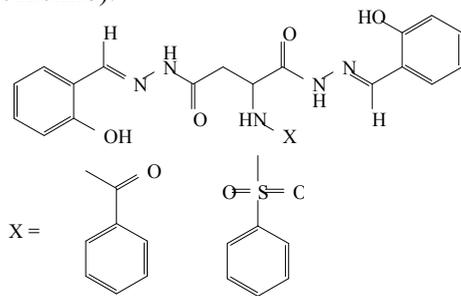
³Севастопольский научно-производственный центр стандартизации, метрологии и
сертификации, Севастополь, Украина,

Описан синтез и результаты исследования методом рентгеноструктурного анализа молекулярного строения и кристаллической структуры биядерных комплексов меди(II) с бис(салицилиден)гидразонами N-бензоил- и N-фенилсульфоаспарагиновой кислоты.

Ключевые слова: медь(II), аспарагиновая кислота, диацилгидразон, кристаллическая структура.

ВВЕДЕНИЕ

В литературе описаны результаты исследования кристаллической структуры серии спейсерированных биядерных комплексов меди(II) на основе ацилдигидразонов предельных дикарбоновых кислот [1 – 7]. Интерес к комплексам данного типа обусловлен в первую очередь особенностями их спектров ЭПР, в которых наблюдается сверхтонкая структура их семи линий, как результат обменного взаимодействия неспаренных электронов с двумя эквивалентными ядрами меди, оба природных изотопа которой имеют ядерный спин 3/2 [8, 9]. В настоящем сообщении описан синтез и результаты исследования молекулярного строения и кристаллической структуры биядерных комплексов меди(II) с бис(салицилиден)гидразонами N-бензоил- и N-фенилсульфоаспарагиновой кислоты (H_4L^1 и H_4L^2 соответственно).



МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Синтез исходных пролигандов осуществлен по стандартной схеме: кислота → метиловый эфир → гидразид → салицилиденгидразон [8, 9].

N-Бензоиласпарагиновая и N-фенилсульфоаспарагиновая кислоты получены по стандартной методике, описанной в [10]. Синтез исследуемых координационных соединений осуществлен методом, разработанным ранее для спейсерированных димеров меди(II) на основе ацилдигидразонов алифатических дикарбоновых кислот.

Исследуемые координационные соединения синтезировали по следующей методике. К суспензии, содержащей 5 ммоль дигидразида N-замещенной аспарагиновой кислоты в 50 мл этанола, добавили 11 ммоль салицилового альдегида. Смесь кипятили при перемешивании на магнитной мешалке в течение 2 часов. Полученный раствор охладили до комнатной температуры, добавили 11 ммоль моногидрата ацетата меди(II) и перемешивали до полного растворения соли (3-5 часов). Образовавшийся осадок отделили фильтрованием, промывали водой, затем этанолом и высушили на воздухе. Полученный продукт растворили в 10 мл пиридина, раствор выдержали сутки и высадили комплекс водой. Осадок отфильтровали, промыли водой, этанолом и высушили на воздухе. В результате получили мелкокристаллический порошок темно-зеленого цвета. Выход продукта составляет около 75 % от теоретического в расчете на исходный дигидразид.

Монокристаллы выращены перекристаллизацией из смеси метанол – пиридин. Рентгеноструктурное исследование проведено на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker Smart Apex II (MoK α - излучение, графитовый монохроматор). 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 [11]. Кристаллографические данные, детали расшифровки и уточнения структур приведены в табл. 1. Полный набор рентгеноструктурных данных будет задепонирован в Кембриджском банке структурных данных.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что комплекс на основе бис(салицилиден)гидразона N-бензоиласпарагиновой кислоты (соединение **1**) имеет состав [Cu₂L·2Py]·2CH₃OH·H₂O и содержит два структурно эквивалентных атома меди, расположенные на расстоянии 8,811 Å друг от друга. Общий вид молекулы представлен на рис. 1, наиболее важные длины связей и валентные углы сведены в табл. 2. Две молекулы метанола и молекула воды занимают внешнесферное положение и связаны водородными связями между собой и с донорными атомами ацилгидразона (рис. 1).

Координационный полиэдр катиона меди(II) может быть описан как слегка искаженная тетрагональная пирамида, основание которой образовано донорными атомами ацилгидразона (2N+O) и атомом азота координированной молекулы

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

пиридина. Вершину пирамиды занимает атом кислорода, входящий в состав соседней биядерной молекулы. При этом длины связей Cu1-O4' (2.763 Å) и Cu2-O1' (2.610 Å) заметно превышают длины связей атомов меди с донорными атомами, лежащими в основании тетрагональной пирамиды (1.901 – 2.012 Å). Атомы меди при этом отклоняются от плоскости основания пирамиды в сторону ее вершины на 0.086 и 0.091 Å для Cu1 и Cu2 соответственно, что приближается к диапазону (0,11 – 0,21 Å), характерному для комплексов данного типа [8, 9].

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

	1	2
Брутто-формула	C ₃₇ H ₃₉ Cu ₂ N ₇ O ₈	C ₃₅ H ₃₃ Cu ₂ N ₆ O _{7.5} S
<i>M_r</i>	836.83	816.81
Сингония	моноклинная	Триклинная
Простр. группа	P2 ₁	P-1
<i>a</i> (Å)	10.3316(7)	10.4714(4)
<i>b</i> (Å)	16.7552(9)	12.9702(5)
<i>c</i> (Å)	11.0137(6)	14.6187(9)
<i>α</i> (град.)	90.00	104.763(2)
<i>β</i> (град.)	105.758(3)	93.082(2)
<i>γ</i> (град.)	90.00	111.4240(10)
<i>Z</i>	2	2
<i>V</i> (Å ³)	1834.91(19)	1763.31(14)
Температура (К)	296(2)	293(2)
<i>μ</i> (mm ⁻¹)	1.222	1.324
<i>d</i> (выч.) (г/см ³)	1.515	1.538
<i>λ</i> (Å)	0.71073	0.71073
варьирование <i>θ</i> (град)	1.92 - 26.54	1.77 - 26.54
Измерено рефлексов	12706	20957
Число независимых отражений	4128	6818
<i>R</i>	0.0489	0.0426
<i>R_w</i>	0.0755	0.1139
GOF	0.974	1.043
<i>Δρ</i> , max., min. (e·Å ⁻³)	0.659; -0.703	0.344; -0.324

Дополнительная координация атомами меди феноксильных атомов кислорода соседних молекул приводит к связыванию биядерных комплексов в полимерную цепь (рис. 2). Следует отметить, что для спейсерированных димеров меди с полиметиленовыми мостиками подобный вид взаимодействия нетипичен [9, 10] и зарегистрирован впервые.

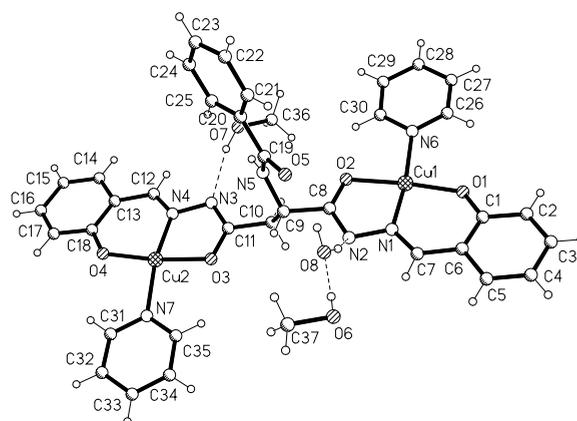


Рис. 1. Общий вид и нумерация атомов комплекса 1.

Таблица 2.

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

Связь	d, Å	Угол	ω , град.
Cu1-O1	1.905(4)	O1Cu1N1	92.49(19)
Cu1-N1	1.915(5)	O1Cu1O2	173.35(16)
Cu1-O2	1.954(4)	N1Cu1O2	80.91(19)
Cu1-N6	1.997(5)	O1Cu1N6	93.9(2)
Cu2-O4	1.901(4)	N1Cu1N6	169.1(2)
Cu2-N4	1.927(5)	O2Cu1N6	92.5(2)
Cu2-O3	1.947(4)	O4Cu2N4	92.2(2)
Cu2-N7	2.012(5)	O4Cu2O3	172.78(19)
N1-C7	1.283(7)	N4Cu2O3	81.1(2)
N1-N2	1.409(6)	O4Cu2N7	94.6(2)
N2-C8	1.326(7)	N4Cu2N7	166.0(2)
N3-C11	1.289(8)	O3Cu2N7	92.6(2)
N3-N4	1.407(6)		
N4-C12	1.290(7)		
O2-C8	1.273(7)		
O3-C11	1.292(7)		

Длины связей азот-углерод- (1,283 – 1,326 Å) несколько превышают стандартную длину двойной связи N-C (1,277 – 1,280 Å). В то же время связь N-N (1,407 и 1,409 Å) заметно короче стандартной одинарной связи азот-азот (1,451 Å), что типично для комплексов меди(II) с ацилгидразами [1-9] и свидетельствует о частичной делокализации двойных связей в пределах хелатоформной группировки с образованием сопряженной π -системы. Длины связей в пределах бинуклеирующего лиганда и координированных молекул пиридина имеют обычные значения [12].

Хелатные циклы слегка изогнуты и развернуты друг относительно друга на угол порядка 5° .

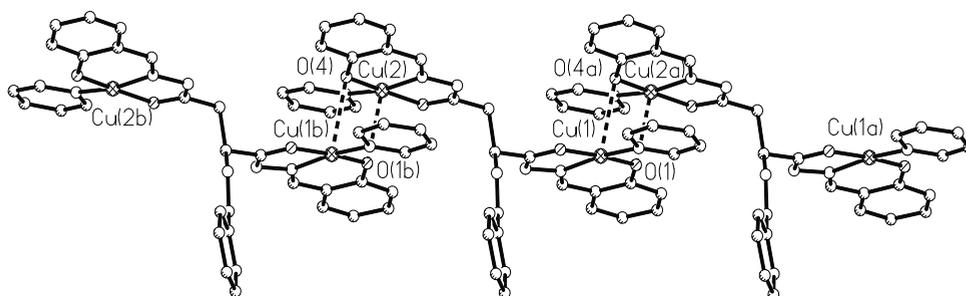


Рис. 2. Полимерный фрагмент кристаллической структуры комплекса **1**.

Общий вид молекулы комплекса $[Cu_2L^2 \cdot 2Py] \cdot 1,5H_2O$ (**2**) представлен на рис. 3, 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 $8,669 \text{ \AA}$ 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. Молекула воды и две молекулы метанола занимают внешнесферное положение и связаны водородными связями между собой и атомом азота гидразонного фрагмента (расстояния $N3 \dots O7$ и $O7 \dots O8$ составляют $2,867$ и $2,693 \text{ \AA}$ соответственно).

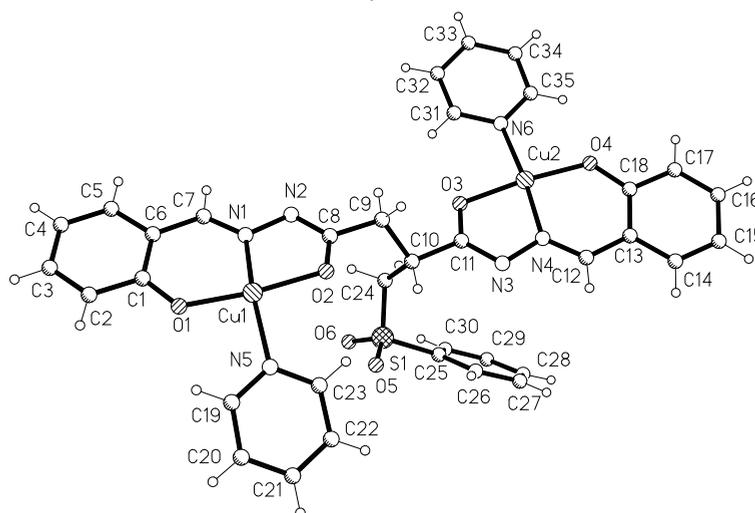


Рис. 3. Общий вид и нумерация атомов комплекса **2**.

Таблица 3.
Основные длины связей (d) и валентные углы (ω) в молекуле комплекса 2

Связь	d, Å	Угол	ω , град.
Cu1-O1	1.889(2)	O1 Cu1 N1	94.03(10)
Cu1-N1	1.919(2)	O1 Cu1 O2	174.00(10)
Cu1-O2	1.950(2)	N1 Cu1 O2	80.72(9)
Cu1-N5	2.017(3)	O1 Cu1 N5	91.85(10)
Cu2-O4	1.888(2)	N1 Cu1 N5	159.77(11)
Cu2-N4	1.932(3)	O2 Cu1 N5	94.07(10)
Cu2-O3	1.948(2)	O4 Cu2 N4	93.08(10)
Cu2-N6	2.000(3)	O4 Cu2 O3	173.74(9)
N1-C7	1.283(4)	N4 Cu2 O3	80.68(10)
N1-N2	1.401(3)	O4 Cu2 N6	92.80(10)
N2-C8	1.306(4)	N4 Cu2 N6	174.07(10)
N3-C11	1.309(4)	O3 Cu2 N6	93.45(10)
N3-N4	1.407(3)		
N4-C12	1.281(4)		
O2-C8	1.299(3)		
O3-C11	1.290(4)		

Длины связей C-N (1.281 – 1.309 Å) несколько превышают стандартную длину двойной связи углерод-азот. В то же время связь N-N (1.401 и 1.407 Å) короче стандартной одинарной связи азот-азот.

Хелатные циклы слегка изогнуты и развернуты друг относительно друга на угол 4,69 и 4,58° для Cu1 и Cu2 соответственно.

Интересной особенностью структуры комплекса 2 является связывание молекул в centrosymmetric димеры, построенные по типу "голова к голове", за счет дополнительного взаимодействия атома Cu1 с атомом O2 соседнего комплекса, который достраивает координационный полиэдр меди до тетрагональной пирамиды (рис. 4). При этом расстояние Cu1 ... O2 составляет 2.615 Å.

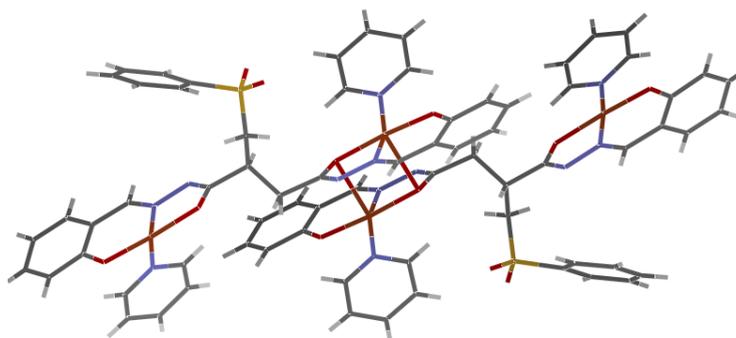


Рис. 4. Димерный фрагмент кристаллической структуры комплекса 2.

В димерном фрагменте Cu_2O_2 атомы меди расположены на расстоянии 3,398 Å, а величины валентных углов CuOCu и OCuO равны 95,11 и 84,89 ° соответственно. Атом меди выведен из плоскости основания пирамиды в сторону феноксильного атома кислорода на 0,150 Å. что характерно для координации по типу [4+1].

ВЫВОД

В результате проведенного исследования изучены особенности молекулярного строения и кристаллической структуры биядерных комплексов меди(II) с бис(салицилиден)гидразами N-бензоил- и N-фенилсульфоаспарагиновой кислоты. Впервые для спейсерированных комплексов меди, в которых координационные полиэдры связаны полиметиленовыми мостиками, зарегистрировано образование феноксильных мостиков между катионами меди(II).

Список литературы

1. 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.
2. 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.
3. 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 Академии наук. Серия химическая. – 2007. – № 2. – С. 229–233.
4. Молекулярная и кристаллическая структура биядерного комплекса меди(II) с ацилдигидразоном янтарной кислоты и трифторацетилацетона / Г.М. Ларин, В.Ф. Шульгин, Е.Д. Мельникова [и др.] // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2009. – № 7. – С. 1304–1310.
5. 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.
6. Биядерные комплексы меди(II) с ацилдигидразами предельных дикарбоновых кислот и пировиноградной кислоты / В.Ф. Шульгин, А.И. Обух, Э.Б. Русанов [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2009. – Т. 54, № 7. – С. 1137–1142.
7. Биядерные комплексы меди(II) с ацилдигидразами 4-формил-5-гидрокси-3-метил-1-фенилпиразолов / В.Ф. Шульгин, А.И. Обух, Э.Б. Русанов [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2009. – Т. 54, № 8. – С. 1288–1295.
8. 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.
9. Ларин Г.М. Обменные взаимодействия в биядерных комплексах меди(II) с ацилдигидразами предельных дикарбоновых кислот / Г.М. Ларин, В.В. Минин, В.Ф. Шульгин // Успехи химии. – 2008. – Т. 77, № 5. – С. 477–491.
10. Синтезы органических препаратов. Сб 2. М.: Иностранная литература. – 1949. – С. 158.
11. Sheldrick G.M. SHELX97. Program for the Solution of Crystal Structures / G.M. Sheldrick. – Göttingen University, Göttingen (Germany), 1997.
12. 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.

Шульгин В.Ф. Синтез та дослідження будови біядерних комплексів купруму(II) на основі діацилгідразонів N-замішених похідних аспарагінової кислоти / В.Ф. Шульгин, Е.Б. Русанов, А.Н. Гусев, К.А. Замниус, О.В. Конник // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2009. – Т. 22 (61). – № 4. – С. 338-345.

Описано синтез і результати дослідження молекулярної будови і кристалічної структури біядерних комплексів купруму(II) з біс(саліциліден)гідразонами N-бензоіл- і N-фенілсульфоаспарагінової кислоти методом рентгеноструктурного аналізу.

Ключеві слова: купрум(II), аспарагінова кислота, діацилгідразон, кристалічна структура.

Shul'gin V.F. Synthesis and structure investigation of the binuclear copper(II) complexes with acyldihydrazones of aspartic acid's N-derivates / V.F. Shul'gin, E.B. usanov, N.A.Gusev, E.A. Zamnius, O.V. Konnic // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2009. – V.22 (61). – № 4. – P. 338-345.

The synthesis and the results of molecular and crystal structure investigation of the binuclear copper(II) complexes with N-derivates aspartic acid's acyldihydrazones by X-Ray technique was described.

Keywords: copper(II), aspartic acid, diacylhydrazone, crystal structure.

Поступила в редакцію 16.10.2009 г.