

УДК 546.562 + 547.288.3 + 548.737

МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА БИЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА МЕДИ(II) С АЦИЛДИГИДРАЗОНОМ ЯНТАРНОЙ И ПИРОВИНОГРАДНОЙ КИСЛОТЫ

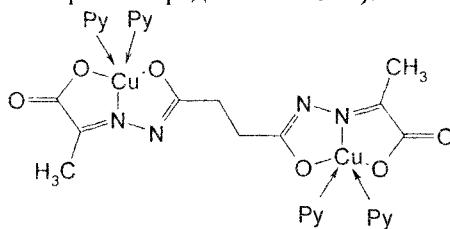
Шульгин В.Ф., Русанов Э.Б., Обух А.И.

Описаны результаты рентгеноструктурного анализа биядерного комплекса меди(II) с ацилдигидразоном янтарной и пировиноградной кислоты состава $[\text{Cu}_2\text{L}\cdot 4\text{Py}]\cdot 2\text{Py}$. Кристаллы моноклинные: $a = 14.3795(6)$, $b = 8.8736(4)$, $c = 15.9147(7)$ Å, $\beta = 101.062(3)^\circ$, пространственная группа $P2_1/c$, $Z = 2$. Число симметрично независимых отражений с $2\sigma(I) > 2$ 2804, $R = 0.042$; $R_w = 0.087$. Центральные атомы разделены цепочкой из 7 σ -связей и расположены на расстоянии 8,922 Å друг от друга. Координационный полиэдр атома меди может быть описан как квадратная пирамида, сильно искаженная в сторону тригональной бипирамиды.

Ключевые слова: медь(II) комплексы, пировиноградной кислоты ацилдигидразоны, кристаллическая структура.

ВВЕДЕНИЕ

Димерные комплексы меди(II) являются одним из наиболее полно изученных типов координационных соединений [1-4]. В частности, в литературе описана кристаллическая структура более 120 димерных карбоксилатов меди, содержащих катионы металла, расположенные на расстоянии порядка 2,6 – 3,0 Å [5]. Значительно менее изучены биядерные комплексы с пространственно разделенными катионами меди, координационные полиэдры которых соединены полиметиленовой цепочкой (спейсером). В настоящее время описана молекулярная и кристаллическая структура двух комплексов меди со спейсерированными тетраазамакроциклическими лигандами [6,7] и четырех спейсерированных димеров меди(II), полученных на основе ацилдигидразонов алифатических дикарбоновых кислот [8 - 13]. Задачей настоящего исследования является изучение молекулярной и кристаллической структуры спейсерированного биядерного комплекса меди(II) состава $[\text{Cu}_2\text{L}\cdot 4\text{Py}]\cdot 2\text{Py}$ (H_4L – ацилдигидразон янтарной и пировиноградной кислоты).



МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследуемое координационное соединение получено взаимодействием ацилдигидразона янтарной и пировиноградной кислоты с ацетатом меди в метаноле в присутствии пиридина. Кристаллы выращены перекристаллизацией из смеси пиридин – метанол (~ 1:5 по объему). Рентгеноструктурное исследование монокристалла с линейными размерами 0.43x0.19x0.11 мм проведено при 296 К на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker Smart Apex II (MoK α - излучение, графитовый монохроматор, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, варьирование θ от 2,61 до 26,58 °, сегмент сферы $-18 \leq h \leq 14$, $-11 \leq k \leq 10$, $-19 \leq l \leq 19$. Было собрано 14216 отражений, 4116 из которых оказались симметрично независимы. Кристаллы моноклинные: $a = 14.3795(6)$, $b = 8.8736(4)$, $c = 15.9147(7) \text{ \AA}$, $\beta = 101.062(3)^\circ$, пространственная группа $P2_1/c$, $Z = 2$. Для состава $C_{40}H_{40}Cu_2N_{10}O_6$ $M = 883.90$ г/моль, $d_{\text{выч}} = 1.473 \text{ г/см}^3$.

Структура расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном приближении с использованием комплекса программ SHELXS-97 и SHELXL-97 [14]. В уточнении использовано 2804 отражений с $I > 2\sigma(I)$. Окончательные значения факторов расходимости $R = 0,0421$ и $R_w = 0,0868$; $GOF = 1,029$. Атомы водорода посажены геометрически как "наездники" и их позиции уточнялись вместе с позициями соответствующих атомов углерода. Остаточная электронная плотность из разностного ряда Фурье составляет 0,331 и $-0,433 \text{ e/\AA}^3$. Полный набор рентгеноструктурных данных будет задепонирован в Кембриджском банке структурных данных.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенного исследования установлено, что комплекс $[Cu_2L_4Pu]$ имеет биядерное строение и состоит из дискретных centrosимметричных молекул. Две молекулы пиридина занимают полости кристаллической решетки и не координированы. Общий вид комплекса и нумерация атомов представлены на рис. 1. Наиболее важны длины связей и валентные углы приведены в табл. 1. Центральные атомы разделены цепочкой из 7 σ -связей и расположены на расстоянии 8,922 \AA друг от друга. Координационный полиэдр атома меди может быть описан как квадратная пирамида, сильно искаженная в сторону тригональной бипирамиды. Экваториальная плоскость пирамиды образована атомами O(1), O(3), N(1) ацилдигидразона и атомом азота N(3) молекулы пиридина. Атом азота второй молекулы пиридина – N(4) – занимает вершину пирамиды, а связь Cu-N(4) (2.210 \AA) несколько длиннее связи Cu-N(3) (2.010 \AA), но в то же время заметно укорочена по сравнению с аналогичными связями, обнаруженными ранее в родственных спейсерированных димерах с геометрией слегка искаженной тетрагональной пирамиды [8-13]. Атом меди отклоняется от базальной плоскости в сторону вершины пирамиды на 0.337 \AA , что сильно превышает обычное искажение данного типа (0.141 – 0.207 \AA). О промежуточной геометрии координационного полиэдра свидетельствуют также отклонения валентных углов от идеальных значений: от 5.4 до 29.6 ° для

тетрагональной пирамиды и от 6.6 до 30.4 ° для тригональной бипирамиды, экваториальная плоскость которой образована атомами азота N(1), N(2), N(3).

Длины связей и значения валентных углов внутри органических лигандов близки к обычным [15]. Карбоксильная группа координирована монодентатно (длина связи Cu(1)-O(1) составляет 1.976 Å) и асимметрична (длины связей C(1)-O(1) и C(1)-O(2) равны 1.290 и 1.222 Å соответственно).

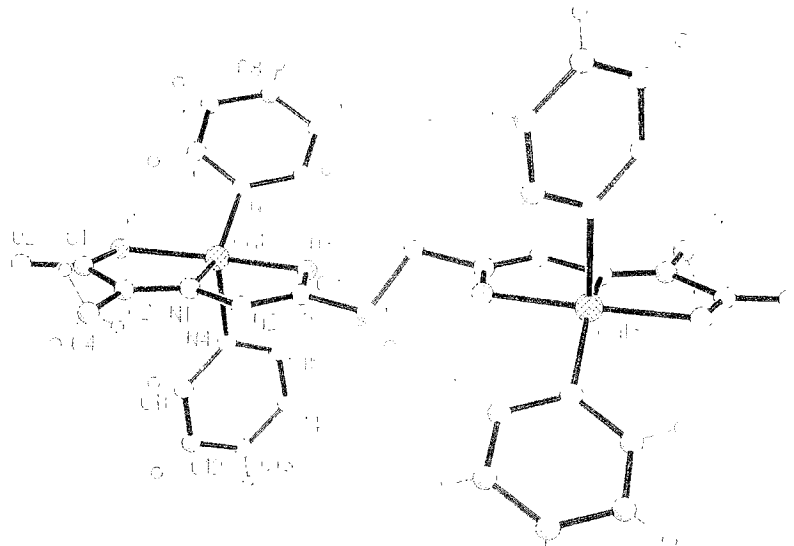


Рис. 1. Строение молекулы и нумерация атомов комплекса [Cu₂L·4Py].

Таблица 1.

Основные длины связей (d) и валентные углы (ω) в молекуле комплекса [Cu₂L·4Py].

Связь	d, Å	Угол	ω, град.
Cu(1)-N(1)	1.910(2)	N(1)-Cu(1)-O(1)	81.42(9)
Cu(1)-O(1)	1.9757(19)	N(1)-Cu(1)-O(3)	79.38(9)
Cu(1)-O(3)	1.9962(18)	O(1)-Cu(1)-O(3)	160.17(8)
Cu(1)-N(3)	2.010(2)	N(1)-Cu(1)-N(3)	150.40(10)
Cu(1)-N(4)	2.210(2)	O(1)-Cu(1)-N(3)	96.59(9)
O(1)-C(1)	1.290(3)	O(3)-Cu(1)-N(3)	97.64(8)
N(1)-C(2)	1.277(3)	N(1)-Cu(1)-N(4)	109.90(9)
N(1)-N(2)	1.390(3)	O(1)-Cu(1)-N(4)	95.78(9)
O(3)-C(3)	1.286(3)	O(3)-Cu(1)-N(4)	95.37(8)
C(3)-N(2)	1.310(3)	N(3)-Cu(1)-N(4)	99.69(9)
C(3)-C(5)	1.508(4)	C(1)-O(1)-Cu(1)	113.66(17)
O(2)-C(1)	1.222(3)	C(2)-N(1)-Cu(1)	118.11(19)
C(1)-C(2)	1.515(4)	N(2)-N(1)-Cu(1)	117.94(16)
		C(3)-O(3)-Cu(1)	109.22(16)

МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

Плоское строение хелатирующей группировки лиганда способствует делокализации двойных связей. Вследствие этого связь N(1)-N(2) (1.390 Å) несколько короче стандартной одинарной связи азот-азот (1.451 Å), несколько длиннее стандартной двойной связи азот-углерод, а связь В то же время длины связей C(3)-N(2) (1.310 Å) и C(2)-N(1) (1.277 Å) близки к значению стандартной двойной связи углерод-азот (1.34 Å). Пятичленные хелатные циклы копланарны, угол между их плоскостями составляет 3.7°.

Упаковка комплексных молекул обычная для данной пространственной группы и характеризуется разветвленной сетью коротких межмолекулярных контактов, водородные связи отсутствуют (рис. 2).

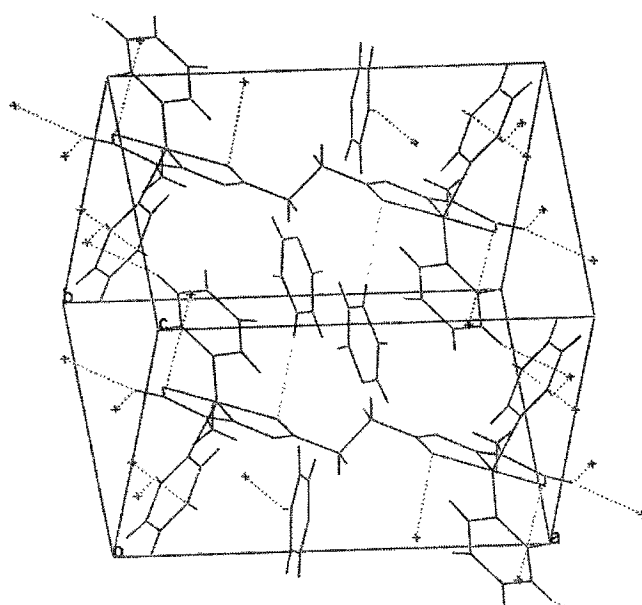


Рис. 2. Фрагмент кристаллической структуры комплекса $[\text{Cu}_2\text{L}\cdot 4\text{Py}]\cdot 2\text{Py}$ (короткие контакты показаны пунктиром).

ВЫВОД

Методом рентгеноструктурного анализа объективно установлено строение спейсерированного биядерного комплекса меди(II) с ацилдигидразоном янтарной и пировиноградной кислоты.

Список литературы

1. Карлин Р. Магнетохимия. - М.: Мир, 1989. - 400 с.
2. Ракитин Ю.В., Калинин В.Т. Современная магнетохимия. - СПб.: Наука, 1994. - 276. - 276 с.
3. Ракитин Ю.В., Минин В.В., Ларин Г.М. Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений. М.: Наука, 1993. - 399 с.
4. Яблоков Ю.В., Воронкова В.К., Мосина Л.В. Парамагнитный резонанс обменных кластеров. - М.: Наука, 1988. - 181 с.

5. Sundberg M.R., Ugglar R., Melnik M. Comparison of the structural parameters in copper(II) acetate-type dimers containing distorted square pyramidal CuO_4 and CuO_4N chromophores // *Polyhedron*. – 1996. – Vol. 15, No 7. – P. 1157-1163.
6. Mikuriya M., Hamada K., Kida S. The Crystal Structures of a Dicopper(II) Complex Containing Two N_4 -Macrocyclic Rings Connected with an Ethylene Chain // *Bull. Chem. Soc. Japan*. – 1985. – Vol. 58, No 6. – P. 1839-1840.
7. 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, No 1. – P. 123-137.
8. Larin G.M., Shul'gin V.F., Sarnit E.A. Weak long-range spin-spin exchange interactions in a copper(II) complex // *Mendeleev Commun.* – 1999. – No 4. – P. 129-130.
9. Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Сарнит Е.А. Структура и спектр ЭПР биядерных комплексов меди(II) с бис(салицилиден)гидразоном глутаровой кислоты // *Журн. неорганической химии*. – 2000. Т. 45, No 6. – С. 1010-1015.
10. Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Гусев А.Н., Чернега А.Н. Структура и спектр ЭПР биядерного комплекса меди(II) с адипоилбисгидразоном 2-гидроксипропиофенона // *Докл. РАН*. – 2003. – Т. 390, No 3. – С. 627-630.
11. 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. – No 5. – С. 740-743.
12. Шульгин В.Ф., Мельникова Е.Д., Ларин Г.М., Чернега А.Н. Молекулярная и кристаллическая структура биядерного комплекса меди(II) с ацилдигидразоном янтарной кислоты и трифторацетилацетона // *Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология и химия»*. Т. 19 (58), No 2. – С. 139-143.
13. 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-нитроацетона // *Известия РАН. Серия химическая*. 2007, No 2, С. 229 - 233.
14. Sheldrick G.M., SHELX97. Program for the Solution of Crystal Structures. Göttingen University, Göttingen (Germany), 1997.
15. 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, No 12. – S. 1-19.

Шульгин В.Ф., Русанов Э.Б., Обух А.И. Молекулярна і кристалічна структура биядерного комплексу купрум(II) з ацилдигідрозоном янтарної та піровиноградної кислоти // *Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”*. – 2007. – Т. 20 (59). – No 2. – С. 136-141.

Описано результати рентгеноструктурного аналізу биядерного комплексу купрум(II) з ацилдигідрозоном янтарної та піровиноградної кислоти складу $[\text{Cu}_2\text{L}_4\text{Py}] \cdot 2\text{Py}$. Кристали моноклінні: $a = 14.3795(6)$, $b = 8.8736(4)$, $c = 15.9147(7)$ Å, $\beta = 101.067(3)^\circ$, просторова група $\text{P2}_1/\text{c}$, $Z = 2$. Число симетрично незалежних відбитків з $2\sigma(\text{I}) > 2$ 2804, $R = 0.042$; $R_w = 0.087$. Центральні атоми розділені ланцюжком із 7 σ -зв'язків і розташовані на відстані 8,922 Å один від одного. Координаційний поліедр може бути описаний як квадратна піраміда, сильно викривлена у бік тригональної біпіраміди.

Ключові слова: купрум(II) комплексн піровиноградної кислоти ацилдигідрозони, кристалічна структура.

Shul'gin V.F., Rusanov E.B., Obukh A.I. Molecular and crystalline structure of the binuclear copper(II) complexes of succinic and pyrovic acid acyldihydrazone // *Uchenye zapiski Tavricheskogo Natsionalnogo Universiteta im. V. I. Vernadskogo. Series «Biology, chemistry»*. – 2006. – V. 20 (59). – No 2. – P. 136-141

МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

The results of X-ray analysis of the binuclear copper(II) complex of acyldihydrazone produced by condensation of succinic acid hydrazide and pyruvic acid with the composition of $[\text{Cu}_2\text{L}\cdot 4\text{Py}]\cdot 2\text{Py}$ were shown. It was found that crystals are monoclinic: $a = 14.3795(6)$, $b = 8.8736(4)$, $c = 15.9147(7)$ Å, $\beta = 101.062(3)^\circ$, $Z = 2$; space group $P2_1/c$. Number of the symmetrically independent reflections with $2\sigma(I) > 2$ is 2804, $R = 0.042$; $R_w = 0.087$. Central atoms were separated by the 7 σ -bonds chain and located on the distance of 8.922 Å from each other. Coordination sphere of the copper atom had strongly distorted to trigonal bipyramid tetragonal pyramidal geometry.

Keywords: copper(II) complexes, pyruvic acid acyldihydrazone, crystalline structure.

Поступила в редакцию 08.10.2007 г.