

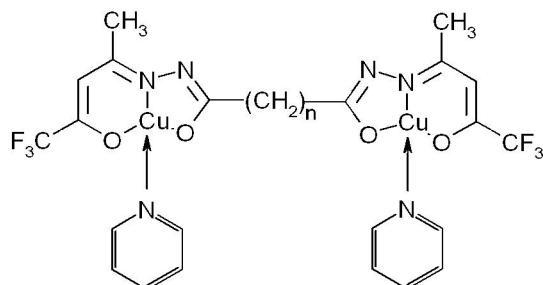
Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского
Серия «Биология, химия». Том 19 (58). 2006. № 2. С. 139-143.

УДК 546.562 + 547.288.3 + 548.737

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

Шульгин В.Ф., Мельникова Е.Д., Ларин Г.М., Чернега А.Н.

Недавно нами были описаны синтез и результаты исследования методами спектроскопии ЭПР биядерных комплексов меди с ацилдигидразонами фторированных β -дикетонов [1]. Было установлено, что в спектрах ЭПР растворов комплексов на основе ацилдигидразонов трифторацетилацетона (ТФА) с алифатическим спейсером, содержащим от 1 до 4 метиленовых звеньев



наблюдается сверхтонкая структура (СТС) из семи линий с соотношением интенсивностей 1:2:3:4:3:2:1. Спектр был интерпретирован как результат обменного взаимодействия спинов неспаренных электронов с ядерными спинами двух эквивалентных ядер меди ($I = 3/2$). СТС из семи линий иногда наблюдается на сигналах запрещенных переходов ($\Delta M_S = \pm 2$) в спектрах ЭПР замороженных растворов некоторых димеров меди(II) с коротким расстоянием металл ... металл ($\sim 3 \text{ \AA}$) [2, 3]. В спейсерированных димерах с алифатическим мостиком из 3 или 4 метиленовых звеньев расстояние медь ... медь достигает 8-9 \AA [4 – 8], что позволяет ожидать независимого поведения парамагнитных центров. Поэтому регистрация в спектрах ЭПР комплексов 1.1 – 1.4 СТС из семи является довольно неожиданной.

Биядерное строение комплексов 1.1 – 1.5 было установлено на основании совокупности косвенных данных (элементный анализ, ИК-спектроскопия и ЭПР) [1]. С целью объективного подтверждения биядерной структуры исследуемых комплексов и

изучения особенностей их пространственного строения нами был выполнен прямой рентгеноструктурный анализ комплекса $[\text{Cu}_2\text{L}\cdot 4\text{Py}]$ (H_4L – сукцинилдигидразон трифторацетилацетона).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Монокристалл с линейными размерами $0.50 \times 0.44 \times 0.19$ мм выращен перекристаллизацией $[\text{Cu}_2\text{L}\cdot 2\text{Py}]$ (соединение 1.2) из смеси пиридин – метанол ($\sim 1:1$ по объему). Исследование проведено при комнатной температуре на автоматическом четырехкружном дифрактометре Enraf-Nonius CAD-4 (MoK α - излучение, графитовый монокроматор, $\lambda = 0.71073$ Å); сегмент сферы $0 \leq h \leq 15$; $0 \leq k \leq 10$; $-20 \leq l \leq 19$. Всего было собрано 3477 отражений, из которых 3319 являются симметрично независимыми ($R_{\text{int}} = 0.030$). Кристаллы моноклинные, $a = 12.773(3)$; $b = 8.872(2)$; $c = 17.147(4)$ Å; $\beta = 103.36(2)^\circ$; $V = 1890.5(8)$ Å 3 ; $M = 857.76$; $Z = 2$; для состава $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{Cu}_2\text{F}_6\text{N}_8\text{O}_4$ $d_{\text{вып}} = 1.507$ г/см 3 ; $\mu = 1.202$ см $^{-1}$; $F(000) = 872$; пространственная группа P21/n. Структура расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном приближении с использованием комплекса программ SHELXS-97 и SHELXL-97 [9]. В уточнении использовано 2395 отражений с $I > 2\sigma(I)$ (296 уточняемых параметров, число отражений на параметр 8.09). Атомы водорода алифатического радикала выявлены из разностного синтеза электронной плотности, остальные атомы водорода подсажены геометрически и уточнены изотропно. Окончательные значения факторов расходимости $R = 0.041$ и $R_{\text{W}} = 0.117$, GOF = 0.941. Остаточная электронная плотность из разностного ряда Фурье составляет 0.451 и -0.306 е/Å 3 . Учет поглощения выполнен с помощью метода азимутального сканирования [10].

Полный набор рентгеноструктурных данных будет задепонирован в Кембриджском банке структурных данных.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенного исследования установлено, что комплекс $[\text{Cu}_2\text{L}\cdot 2\text{Py}]$ имеет мономерное биядерное строение и состоит из дискретных центросимметричных молекул. 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 8.750 Å друг от друга. Координационная сфера атома меди построена по типу [4+1]-координации и имеет тетрагонально пирамидальную геометрию с молекулой пиридина в аксиальном положении.

Экваториальная плоскость образована атомами O(1), O(2), N(2) дважды депротонированной хелатофорной группы гидразона и атомом азота N(4) второй молекулы пиридина. Система связей O(1)O(2)N(4)N(2) практически плоская (отклонения от среднеквадратичной плоскости не превышают 0.031 Å). Атом меди несколько приподнят над основанием пирамиды (0.207 Å) в сторону апикальной молекулы пиридина. Апикальная связь Cu(1)-N(3) (2.342 Å) заметно удлинена по сравнению со

связями Cu(1)-N(2) и Cu(1)-N(4), расположенными в экваториальной плоскости (1,947 и 2,032 Å). Большая длина связи Cu(1)-N(3) свидетельствует о том, что аксиальная молекула пиридина координирована значительно слабее.

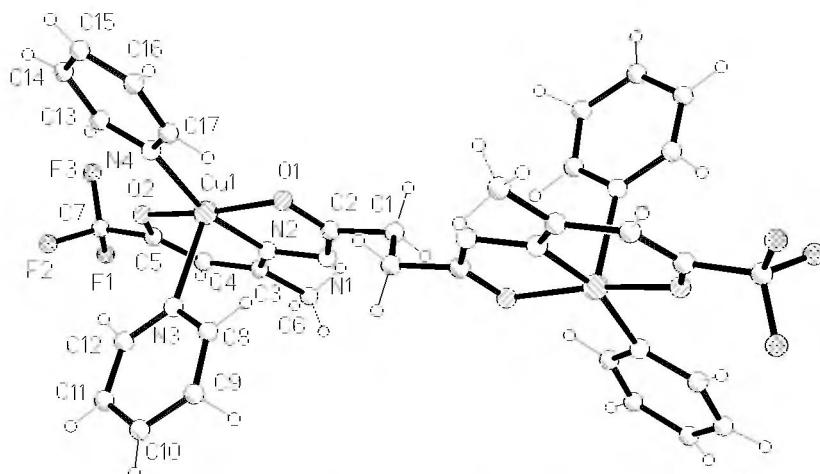


Рис. 1. Строение молекулы и нумерация атомов комплекса $[\text{Cu}_2\text{L}\cdot 4\text{Py}]$

Таблица 1.
Основные длины связей (d) и валентные углы (ω) в молекуле комплекса $[\text{Cu}_2\text{L}\cdot 4\text{Py}]$

Связь	d, Å	Угол	ω, град.
Cu(1)-O(2)	1.937(3)	O(2)Cu(1)N(2)	93.25(12)
Cu(1)-N(2)	1.947(3)	O(2)Cu(1)O(1)	168.52(12)
Cu(1)-O(1)	1.962(2)	N(2)Cu(1)O(1)	80.78(11)
Cu(1)-N(4)	2.032(3)	O(2)Cu(1)N(4)	90.92(12)
Cu(1)-N(3)	2.342(4)	N(2)Cu(1)N(4)	165.30(14)
O(1)-C(2)	1.296(4)	O(1)Cu(1)N(4)	92.57(11)
N(2)-C(3)	1.299(5)	O(2)Cu(1)N(3)	97.68(13)
N(2)-N(1)	1.408(4)	N(2)Cu(1)N(3)	98.23(13)
O(2)-C(5)	1.289(5)	O(1)Cu(1)N(3)	92.90(12)
N(1)-C(2)	1.301(5)	N(4)Cu(1)N(3)	95.17(13)
N(4)-C(13)	1.340(5)	C(2)O(1)Cu(1)	109.5(2)
N(4)-C(17)	1.349(5)	C(3)N(2)N(1)	117.6(3)
C(2)-C(1)	1.505(5)	C(3)N(2)Cu(1)	128.3(3)
C(1)-C(1)	1.535(7)	N(1)N(2)Cu(1)	114.1(2)
C(3)-C(4)	1.432(6)	C(5)O(2)Cu(1)	122.9(3)
C(3)-C(6)	1.509(6)	C(2)N(1)N(2)	109.0(3)
C(5)-C(4)	1.351(6)	C(13)N(4)Cu(1)	122.2(3)

C(5)-C(7)	1.516(6)	C(17)N(4)Cu(I)	120.5(3)
F(3)-C(7)	1.309(6)	C(12)N(3)Cu(I)	123.6(3)
F(2)-C(7)	1.311(6)	C(8)N(3)Cu(I)	121.1(4)
F(1)-C(7)	1.309(5)		

Длины связей и значение валентных углов органических радикалов лиганда близки к обычным [11]. Плоское строение хелатирующей группировки лиганда способствует делокализации двойных связей. Вследствие этого связи C(2)-N(1) (1,301 Å) и C(3)-N(2) (1,299 Å) несколько длиннее двойных связей азот-углерод в комплексах ацилгидразонов ТФА (1,277 – 1,280 Å) [12], а связь N(1)-N(2) (1,408 Å) несколько короче стандартной одинарной связи азот-азот (1,451 Å). Пяти- и шестичленные хелатные циклы компланарны, угол между их плоскостями равен 7.2(2) °.

Упаковка комплексных молекул обычна для данной пространственной группы, короткие межмолекулярные контакты отсутствуют (рис. 2).

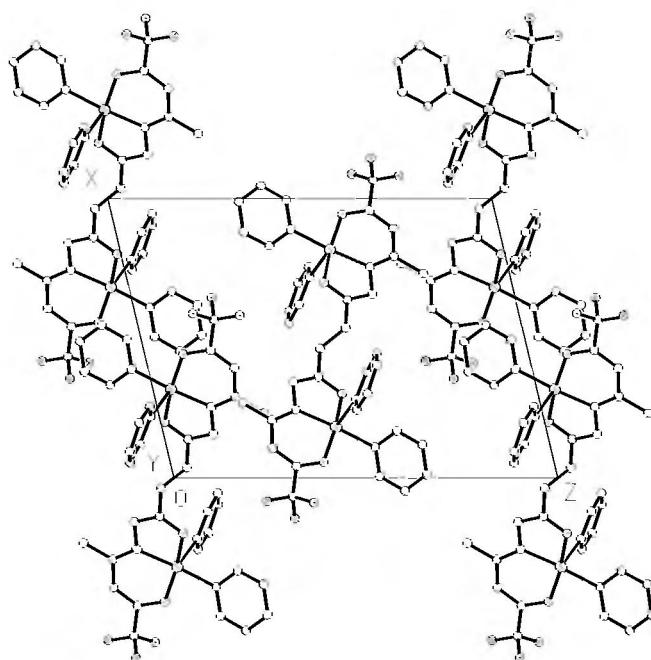


Рис. 2. Фрагмент кристаллической структуры комплекса $[\text{Cu}_2\text{L}\cdot 4\text{Py}]$ (проекция на плоскость XZ).

ВЫВОДЫ

Методом прямого рентгеноструктурного анализа объективно подтверждено мономерное биядерное строение внутрикомплексных соединений меди(II) с

ацилдигидразонами трифорацетилацетона, изучены особенности молекулярного и кристаллического строения спейсированных димеров данного типа.

Список литературы

1. Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Мельникова, Е.Д. Зуб В.Я., Ракитин Ю.В. Исследование методом ЭПР слабых обменных взаимодействий в биядерных комплексах меди(II) с ацилдигидразонами фторированных β -дикетонов // Известия РАН. Серия химическая. – 2002. – №4. – С. 585–589.
2. Smith T D., Pilbrow Y.R. The Determination of Structural Properties of Dimeric Transition Metal Ion Complexes from EPR Spectra // Coord. Chem. Rev. – 1974. – Vol. 13, № 2'3. – P. 173-278.
3. Яблоков Ю.В., Воронкова В.К., Мосина Л.В., Парамагнитный резонанс обменных кластеров. – М.: Наука, 1988. – 181 с.
4. EPR Evidence for Magnetic Exchange trough 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.
5. Larin G.M., Shulgina V.F., Sarnit E.A. Weak long-range spin-spin exchange interactions in a copper(II) complex // Mendeleev Commun. – 1999. – № 4. – P. 129-130.
6. Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Сарнит Е.А. Структура и спектр ЭПР биядерных комплексов меди(II) с бис(салцилайден)гидразоном глутаровой кислоты // Журн. неорган. химии. – 2000. – Т. 45, № 6. – С. 1010-1015.
7. 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.
8. 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.
9. Sheldrick G.M., SHELX97. Program for the Solution of Crystal Structures. Göttingen University. Göttingen (Germany). 1997.
10. A semi-empirical method of absorption correction / A.C.T. North, D.C. Phillips, F. Scott et al. // Acta Cryst. (A). – 1968. – Vol. 24, № 2. – P. 351-359.
11. 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, № 12. – S. 1-19.
12. Синтез и кристаллические структуры бензоилгидразона трифорацетилацетона и комплекса никеля на его основе / М.Т. Топшев, Х.Б. Дустов, С.О. Сайдов и др. // Координац. химия. – 1992. – Т. 18. – №12. – С. 1184 - 1190.

Поступило в редакцию 24.02.2006