

УДК 546.562 + 547.288.3 + 548.737

МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА БИЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА МЕДИ(II) С АЦИЛДИГИДРАЗОНОМ ГЛУТАРОВОЙ КИСЛОТЫ И 5-ГИДРОКСИ-3-МЕТИЛ-1-(4'-ХЛОРФЕНИЛ)-4-ФОРМИЛПИРАЗОЛА

Шульгин В.Ф., Русанов Э.Б., Обух А.И.

Описаны результаты рентгеноструктурного анализа биядерного комплекса меди(II) с ацилдигидразоном глутаровой кислоты и 5-гидрокси-3-метил-1-(4'-хлорфенил)-4-формилпиразола состава $[\text{Cu}_2\text{L}\cdot 2\text{Py}]\cdot \text{Py}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Кристаллы орторомбические: $a = 24.789(7)$, $b = 39.319(9)$, $c = 4.6336(14)$ Å, пространственная группа Pnma , $Z = 4$. Число симметрично независимых отражений с $2\sigma(\text{I}) > 2$ 2838, $R = 0.0606$; $R_w = 0.1307$. Центральные атомы разделены цепочкой из 8 σ -связей и расположены на расстоянии 8,939 Å друг от друга. Координационный полиэдр атома меди имеет плоскую квадратную геометрию. Особенностью кристаллической структуры является стекнинг-взаимодействие с участием хелатных циклов и пиразольного кольца.

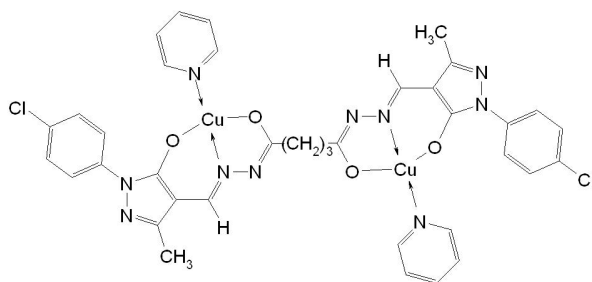
Ключевые слова: медь(II) комплексы, 4-формилпиразол, ацилдигидразон, кристаллическая структура.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время структурно охарактеризованы несколько типов спейсерированных биядерных комплексов меди(II), в которых координационные полиэдры связаны полиметиленовым мостиком (спейсером):

- катионные комплексы со спейсерированными тетраазамакроциклическими лигандами [1, 2];
- внутриккомплексные соединения ацилдигидразонов β -дикетонных [3];
- внутриккомплексные соединения ацилдигидразонов 2-гидроксибензальдегида и его аналогов [4, 5];
- внутриккомплексные соединения ацилдигидразонов 2-гидроксиацетофенона и его замещенных [6 – 8].

Недавно нами был описан новый тип спейсерированных биядерных комплексов меди(II), синтезированный на основе ацилдигидразонов предельных карбоновых кислот и 5-гидрокси-3-метил-1-фенил-4-формилпиразола. Соединения были изучены с привлечением методов химического и термического анализа, ИК-спектроскопии и ЭПР [9]. Задачей настоящего исследования является объективное подтверждение строения комплексов данного типа. С этой целью был выполнен рентгеноструктурный анализ комплекса меди(II) с ацилдигидразоном глутаровой кислоты и 5-гидрокси-3-метил-1-(4'-хлорфенил)-4-формилпиразола (H_4L) состава $[\text{Cu}_2\text{L}2\text{Py}]\cdot \text{Py}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.



МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследуемое координационное соединение получено взаимодействием ацилдигидразона глутаровой кислоты и 5-гидрокси-3-метил-1-(4'-хлорфенил)-4-формилпиразола с ацетатом меди в метаноле в присутствии пиридина. 5-Гидрокси-3-метил-1-(4'-хлорфенил)-4-формилпиразол синтезирован по методике, описанной в литературе для его незамещенного аналога [10]. Кристаллы состава $[\text{Cu}_2\text{L}\cdot 2\text{Py}]\cdot \text{Py}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ выращены перекристаллизацией из смеси пиридин – метанол (~ 1:5 по объему). Рентгеноструктурное исследование монокристалла с линейными размерами 0.40x0.13x0.04 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 2.26 до 26.59 °, сегмент сферы $-26 \leq h \leq 30$, $-48 \leq k \leq 43$, $-2 \leq l \leq 5$). Было собрано 12952 отражения, 4716 из которых оказались симметрично независимы. Кристаллы орторомбические: $a = 24.789(7)$, $b = 39.319(9)$, $c = 4.6336(14) \text{ \AA}$, пространственная группа Pnma , $Z = 4$. Для состава $\text{C}_{42}\text{H}_{47}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{N}_{11}\text{O}_8$ $M = 1031.89 \text{ г/моль}$, $d_{\text{вврт}} = 1.518 \text{ г/см}^3$.

Структура расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном приближении с использованием комплекса программ SHELXS-97 и SHELXL-97 [11]. В уточнении использовано 2838 отражений с $I > 2\sigma(I)$. Окончательные значения факторов расходимости $R = 0,0606$ и $R_w = 0,1307$; $\text{GOF} = 1,049$. Атомы водорода посажены геометрически как "наездники" и их позиции уточнялись вместе с позициями соответствующих атомов углерода. Остаточная электронная плотность из разностного ряда Фурье составляет 0,312 и $-0,330 \text{ e/\AA}^3$. Полный набор рентгеноструктурных данных будет депонирован 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 биядерное строение и состоит из дискретных молекул. Четыре молекулы воды и молекула пиридина занимают полости кристаллической решетки и не координированы, при этом молекула пиридина сильно разупорядочена. Разупорядочение по двум позициям с равной заселенностью наблюдается также в ориентации *орто*-замещенных фенильных радикалов. Общий вид биядерного комплекса представлен на рис. 1. Наиболее важны длины связей и валентные углы приведены в табл. 1.

Атомы меди связаны осью симметрии второго порядка, разделены цепочкой из 8 σ -связей и расположены на расстоянии 8,939 Å друг от друга. Координационный полиэдр атома меди имеет квадратную геометрию и построен из двух атомов кислорода O(1), O(2) и атома азота N(3) дважды депротонированного остатка ацилгидразона. Четвертое место в координационной сфере занимает атом азота координированной молекулы пиридина. Отклонения валентных углов от идеальных значений 90 и 180 ° лежат в диапазоне 0,94 – 8,73 °, что свидетельствует о незначительном искажении геометрии координационного полиэдра.

Атом меди лежит в плоскости координационного полиэдра и отклоняется от среднеквадратичной плоскости O(1)N(3)O(2)N(5) только на 0,018 Å. Пяти- и шестичленные хелатные циклы копланарны, угол между их плоскостями составляет 1,4 °. Шестичленный хелатный цикл и пиразольное кольцо также практически лежат в одной плоскости, диэдральный угол между ними составляет 0,9 °.

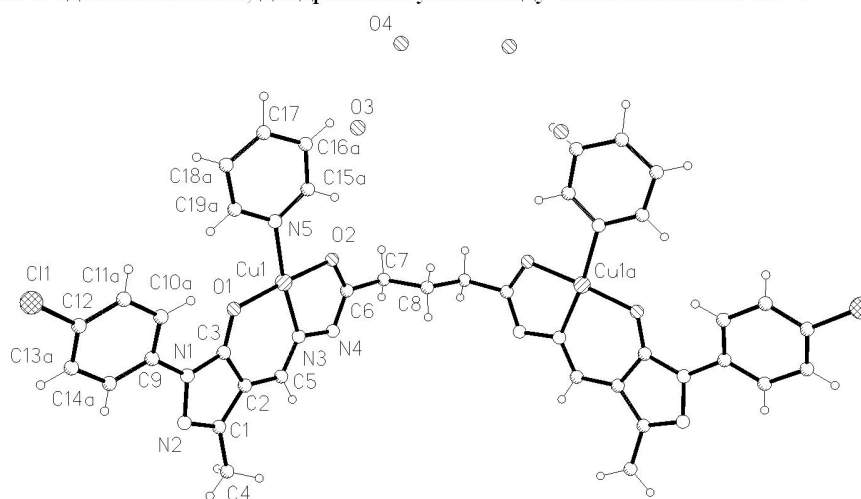


Рис. 1. Строение молекулы и нумерация атомов комплекса $[Cu_2L \cdot 2Py]$.

Длины связей и значения валентных углов внутри органических лигандов близки к обычным [12]. Плоское строение хелатирующей группировки лиганда способствует делокализации двойных связей. Потому связи O(2)-C(6) (1,296 Å), O(1)-C(3) (1,292 Å) и N(3)-N(4) (1,402 Å) заметно укорочены по сравнению с обычными одинарными связями кислород-углерод (1,43 Å) и азот-азот (1,45 Å). В то же время связи N(4)-C(6) (1,301 Å) и N(3)-C(5) (1,306 Å) несколько короче обычных двойных связей азот-углерод (1,34 Å) и двойной связи N(2)-C(1) в гетероцикле (1,312 Å). Одновременно связи C(1)-C(2) (1,422 Å) и C(2)-C(5) (1,392 Å) заметно укорочены по сравнению с обычной одинарной связью углерод-углерод (1,392 Å), а связь C(2)-C(3) (1,401 Å) несколько длиннее обычной двойной связи углерод-углерод (1,34 Å). Это свидетельствует о сопряжении азотсодержащего гетероцикла с шестичленным металлоциклом и образовании псевдоароматической системы.

Таблица 1.

Основные длины связей (d) и валентные углы (ω) в молекуле комплекса [Cu₂L·2Py].

| Связь | d, Å | Угол | ω, град. |
|------------|----------|-----------------|------------|
| Cu(1)-O(1) | 1.915(3) | O(1)-Cu(1)-N(3) | 95.67(13) |
| Cu(1)-N(3) | 1.917(3) | O(1)-Cu(1)-O(2) | 176.94(12) |
| Cu(1)-O(2) | 1.931(3) | N(3)-Cu(1)-O(2) | 81.27(14) |
| Cu(1)-N(5) | 1.995(4) | O(1)-Cu(1)-N(5) | 90.94(13) |
| N(1)-C(3) | 1.372(5) | N(3)-Cu(1)-N(5) | 173.03(15) |
| N(1)-N(2) | 1.400(4) | O(2)-Cu(1)-N(5) | 92.13(14) |
| N(2)-C(1) | 1.312(5) | | |
| N(3)-C(5) | 1.306(5) | | |
| N(3)-N(4) | 1.402(4) | | |
| N(4)-C(6) | 1.301(5) | | |
| O(1)-C(3) | 1.292(5) | | |
| O(2)-C(6) | 1.296(5) | | |
| C(1)-C(2) | 1.422(6) | | |
| C(2)-C(5) | 1.392(6) | | |
| C(2)-C(3) | 1.401(5) | | |

Особенностью кристаллической структуры исследуемого комплекса является упаковка плоских хелатных циклов в стопки (рис. 2) за счет невалентного π/π-взаимодействия (стэкинг). При этом расстояние между плоскостями составляет 3.297 Å, однако плоскости заметно смещены друг относительно друга таким образом, что пиразольный гетероцикл оказывается над плоскостью хелатофорной группировки. По-видимому, именно стэкинг-взаимодействие, требующее надлежащей ориентации мономерных субъединиц, является основной причиной сближения координационных полиэдров и атомов меди внутри молекулы. Следует отметить, что в спейсерированном биядерном комплексе меди(II) на основе бис(салицилиден)гидразона глутаровой кислоты, в котором межмолекулярное стэкинг-взаимодействие отсутствует, атомы меди расположены на расстоянии 9.182 Å [4,5]. Следствием стэкинг-взаимодействия является также возникновение коротких межмолекулярных контактов между атомами меди с расстоянием 4.63 Å. Второй особенностью кристаллической структуры комплекса является разветвленная система водородных связей с участием молекул воды (табл. 2).

Таблица 2.

Система водородных связей в кристаллической структуре комплекса [Cu₂L¹·2Mrf·MeOH]

| Донор, (D-H) | Акцептор, (A) | Преобразования симметрии для акцептора | d(D...A), Å |
|--------------|---------------|--|-------------|
| O(3)-H | O(4) | x, y, -1+z | 2.80 |
| O(3)-H | O(4) | x, y, z | 2.93 |
| O(4)-H | N(4) | 0.5+x, y, 1.5-z | 2.82 |
| O(4)-H | O(4) | x, 0.5-y, z | 3.00 |

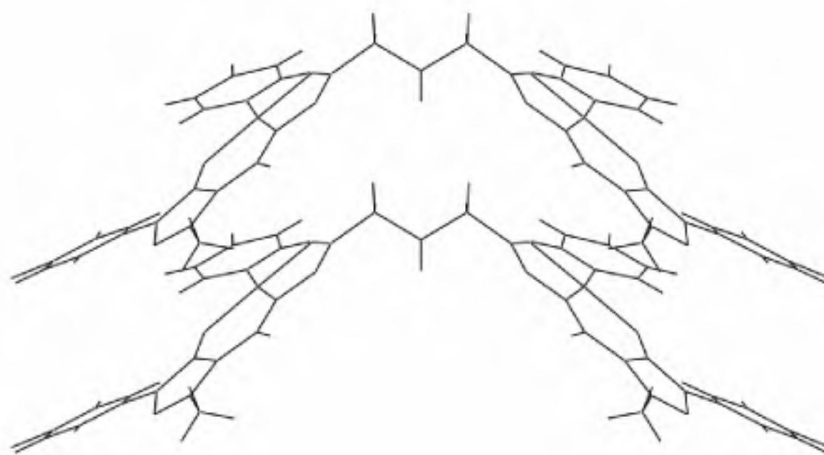


Рис. 2. Фрагмент кристаллической структуры комплекса $[Cu_2L \cdot 2Py]$ вдоль оси a . Внешнесферная молекула пиридина и молекулы воды опущены для облегчения восприятия рисунка.

ВЫВОДЫ

Методом рентгеноструктурного анализа объективно установлено строение спейсерированного биядерного комплекса меди(II) с ацилдигидразоном глутаровой кислоты и 5-гидрокси-3-метил-1-(4'-хлорфенил)-4-формилпиразола.

Список литературы

1. 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, № 6. – P. 1839-1840.
2. 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, № 1. – P. 123-137.
3. 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».* – 2006. – Т. 19 (58), № 2. – С. 139-143.
4. 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. – № 4. – P. 129-130.
5. 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.
6. 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. РАН.* – 2003. – Т. 390, № 3. – С. 627–630.

7. Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Гусев А.Н., Чернега А.Н. Молекулярное строение и спектры ЭПР комплексов меди(II) с ацилдигидазоном 2-гидроксипропиофенона // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2004. – № 5. – С. 740–743.
8. Шульгин В.Ф., Гусев А.Н., Чернега А.Н., Ларин Г.М. Спейсерированные биядерные комплексы меди(II) с ацилдигидазоном алифатических дикарбоновых кислот и 2-гидрокси-5-нитроацетофенона // Известия РАН. Серия химическая. – 2007. – № 2. – С. 229–233.
9. Шульгин В.Ф., Обух А.И., Зуб В.Я. Спейсерированные димеры меди(II) на основе ацилдигидазонов 1-фенил-3-метил-5-гидрокси-4-формилпиразола // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология и химия», 2006. – Т. 19 (58), № 4. – С. 245–252.
10. Порай-Кошиц Б.А., Квитко И.Я. Химические превращения N,N-дизамещенных аминотиленовых производных пиразолона и родамина // ЖОХ. – 1964. – Т. 34, № 9. – С. 2995–3005.
11. Sheldrick G.M., SHELX97. Program for the Solution of Crystal Structures. 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. – 1987. – Pt. 2, № 12. – S. 1–19.

Шульгин В.Ф., Русанов Е.Б., Обух А.И. Молекулярна і кристалічна структура биядерного комплексу купруму(II) з ацилдігідазоном глутарової кислоти і 5-гідрокси-3-метил-1-(4'-хлорфеніл)-4-формілпіразолу // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія «Біологія, хімія». – 2007. – Т. 20(59). – № 4. – С. 172-177.

Описано результати рентгеноструктурного аналізу биядерного комплексу купруму(II) з ацилдігідазоном глутарової кислоти і 5-гідрокси-3-метил-1-(4'-хлорфеніл)-4-формілпіразолу складу $[\text{Cu}_2\text{L}\cdot 2\text{Py}]\cdot \text{Py}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Кристали орторомбичні: $a = 24.789(7)$, $b = 39.319(9)$, $c = 4.6336(14)$ Å, просторова група Pnma, $Z = 4$. Число симетрично незалежних відбитків з $2\sigma(I) > 2$ 2838, $R = 0.0606$; $R_w = 0.1307$. Центральні атоми розділені ланцюгом з 8 σ -зв'язків і розташовані на відстані 8,939 Å один від одного. Координаційний поліедр атому купруму має плоску квадратну геометрію. Особливістю кристалічної будови є стекінг – взаємодія за участю хелатних циклів і піразольного кільця.

Ключові слова: мідь(II) комплекси, 4-формілпіразол, ацилдігідазон, кристалічна структура.

Shul'gin V.F., Rusanov E.B., Obuch A.I. Molecular and crystalline structure of the binuclear copper(II) complexes of glutaric acid and 5-hydroxy-3-methyl-1-(4'-chlorophenyl)-4-formylpyrazole acylhydrazone // Uchenye zapiski Navricheskogo Natsionalnogo Universiteta im.V.I. Vernadskogo. Series "Biology, chemistry" – 2007. – V. 20(59). – № 4. – P. 172-177.

The results of X-ray analysis of the binuclear copper(II) complex of acyldihydrazone produced by condensation of the glutaric acid hydrazide and 5-hydroxy-3-methyl-1-(4'-chlorophenyl)-4-formylpyrazole with the composition of $[\text{Cu}_2\text{L}\cdot 2\text{Py}]\cdot \text{Py}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ were shown. It was found that crystals are orthorhombic: $a = 24.789(7)$, $b = 39.319(9)$, $c = 4.6336(14)$ Å, $Z = 4$; space group Pnma. Number of the symmetrically independent reflections with $2\sigma(I) > 2$ is 2838, $R = 0.0606$; $R_w = 0.1307$. Central atoms were separated by the 8 σ -bonds chain and located on the distance of 8.939 Å from each other. Coordination sphere of the copper atom is a square. Intermolecular staking connects chelates rings and pirazole ring in crystal.

Keywords: copper(II) complexes, 4-formylpyrazole, acyldihydrazone, crystalline structure.

Поступила в редакцію 05.10.2007 г.