

УДК 539.184:541.49

**АТОМНАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА БРОМИДА МЕДИ НА ОСНОВЕ  
1'-ФТАЛАЗИНИЛГИДРАЗОН БЕНЗОИНА:  
АНАЛИЗ НА ОСНОВЕ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ  
И РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ПОГЛОЩЕНИЯ**

© 2010 М.А. Евсюкова<sup>1\*</sup>, А.Н. Кравцова<sup>1</sup>, И.Н. Щербаков<sup>2</sup>, Л.Д. Попов<sup>2</sup>, С.И. Левченков<sup>2</sup>,  
Ю.П. Туполова<sup>2</sup>, Я.В. Зубавичус<sup>3</sup>, А.Л. Тригуб<sup>3</sup>, А.В. Солдатов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>НОЦ "Наноразмерная структура вещества", Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону

<sup>2</sup>Южный федеральный университет, Химический факультет, Ростов-на-Дону

<sup>3</sup>Курчатовский центр синхротронного излучения и нанотехнологий, Москва

Статья поступила 22 января 2010 г.

Осуществлен синтез комплекса бромида меди на основе 1'-фталазинилгидразон бензоина. В рамках теории функционала плотности (ОРВЕ/TZP) определены оптимальные структурные параметры комплекса. Зарегистрированы спектры ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения (XANES) за *K*-краем меди в комплексе бромида меди. Проведены расчеты теоретических XANES спектров *K*-края меди на основе метода полного многократного рассеяния и в полном потенциале метода конечных разностей. Получено хорошее согласие теоретического XANES спектра с данными эксперимента.

**Ключевые слова:** атомная структура, теория функционала плотности, XANES спектроскопия.

### ВВЕДЕНИЕ

Постоянный интерес, проявляемый к гетарилгидразонам и комплексам переходных металлов на их основе, обусловлен возможностью практического применения этих соединений. Гидразоны и их комплексы широко используются, в частности, в качестве катализаторов, красителей, аналитических реагентов и пестицидов [1—4]. Особо следует отметить высокую биологическую активность, проявляемую соединениями этого класса: гипотензивную, противотуберкулезную, противоопухолевую, антивирусную, бактерицидную и психотропную [5—10]. Благодаря особенностям строения гетарилгидразонов обеспечивается легкость варьирования строения соединений, а большое число донорных центров позволяет в зависимости от условий синтеза направленно получать как моно-, так и полиядерные комплексы различного состава и строения.

Ранее нами были получены и описаны комплексы меди(II) на основе бензоин(1'-фталазинил) гидразона типа 1 [11] (рис. 1).

В данной работе показано, что при взаимодействии гидразона 1 с ацетатом меди(II) образуется биядерный комплекс состава  $Cu_2L_2$ , где L — дважды депротонированная форма лиганда. В присутствии же

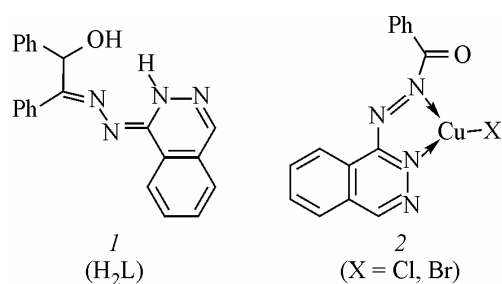


Рис. 1. Химические формулы гидразона типа 1 и комплексов типа 2

\* E-mail: marina-evsukova@mail.ru

галогенидов меди(II) происходит окисление лиганда ионами металла с образованием комплексов одновалентной меди типа 2 ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) с общей формулой  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{ClCuN}_4\text{O}$  и  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{BrCuN}_4\text{O}$  соответственно.

Настоящая работа посвящена исследованию строения соединения типа 2 ( $X = \text{Br}$ ) в рамках теории функционала плотности и спектроскопии рентгеновского поглощения в ближней к краю области (международный термин XANES — X-ray Absorption Near-Edge Structure).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**1'-Фталазинилгидразон бензоина 1** синтезировали по следующей методике [11]: к горячей суспензии 0,01 моль гидрохлорида 1-гидразинофталазина в 50 мл метанола приливали горячий раствор 0,01 моль бензоина. Через 5 мин к смеси добавляли эквивалентное количество ацетата натрия, после чего сразу начинал образовываться ярко-желтый осадок. Реакционную смесь кипятили в течение 3 ч и оставляли на ночь. Выпавший осадок отфильтровывали, дважды промывали теплой водой, затем горячим метанолом. Перекристаллизовывали из смеси метанол—ДМФА (2:1).

Выход 65 %. Аморфный ярко-желтый порошок.  $T_{\text{пл}} = 218$  °С. Элементный анализ: брутто-формула  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}$ ; вычислено (%): С 74,6, Н 5,12, N 15,8; найдено (%): С 73,7, Н 4,99, N 16,1.

**Комплекс бромид меди на основе 1'-фталазинилгидразон бензоина 2:** к горячей суспензии 0,001 моля гидразона 1 в 5 мл метанола приливали горячий метанольный раствор 0,001 моль  $\text{CuBr}_2$ . Реакционную смесь кипятили 4 ч. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали горячим метанолом.

Выход 42 %. Желтый осадок.  $T_{\text{пл}} > 250$  °С. Элементный анализ: брутто-формула  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{BrCuN}_4\text{O}$ ; вычислено (%): С 44,4, Н 2,48, N 13,8; Cu 15,7; найдено (%): С 43,9, Н 2,7, N 14,2, Cu 15,4.

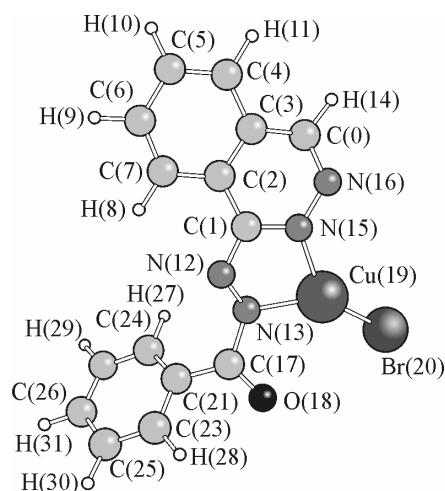
Данные  $^1\text{H}$  ЯМР и ИК спектроскопии полученных соединений 1 и 2 приведены в работе [11].

В настоящей работе впервые проведено измерение спектра XANES за  $K$ -краем меди исследуемого комплекса бромид меди. Измерения проводили на станции "Структурное материаловедение" Курчатовского центра синхротронного излучения и нанотехнологий [12]. Электронное накопительное кольцо "Сибирь-2" работало на энергии 2,5 ГэВ со средним током 70 мА. Для монохроматизации пучка синхротронного излучения (СИ) использовали моноблочный Si[111] монохроматор. Спектры поглощения регистрировали в режиме пропускания. Порошок исследуемого образца тонким равномерным слоем наносили на клейкую пленку, которую затем сворачивали в несколько слоев для достижения оптимального коэффициента поглощения и скачка на соответствующем крае поглощения. Интенсивности рентгеновского пучка до и после образца регистрировали с помощью двух ионизационных камер с азотно-аргоновым наполнением, подключенных к цифровым пикоамперметрам Keithley. Шаг сканирования по энергии в области XANES составлял 0,3—0,4 эВ, а время интегрирования в точке 2 с.

### МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Оптимизацию геометрической структуры комплекса бромид меди на основе 1'-фталазинилгидразон бензоина проводили с использованием программного комплекса ADF2009 [13—18], в основе которого лежит теория функционала плотности (DFT) Кона—Шэма. Начальную структуру медного комплекса  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{BrCuN}_4\text{O}$  получали в результате геометрического моделирования с использованием стандартных длин связей и валентных углов.

Вычисления выполняли в обобщенном градиентном приближении (GGA) с использованием модели обменно-корреляционного функционала OPBE [19], включающей обменную часть OPTX [20] и корреляционную — PBEс [21]. Выбор данного функционала обусловлен тем, что, как было недавно показано [22], его применение приводит к верному предсказанию свойств соединений переходных металлов. Расчеты проводили с использованием расширенного поляризационными функциями трехэкспонентного базисного набора слэтеровского типа (TZP).

Рис. 2. Пространственное строение комплекса  $C_{15}H_{10}BrCuN_4O$ 

Ранее комплекс ADF успешно использовали для анализа атомной структуры и электронных свойств соединений на основе меди (см., например, работы [23, 24]).

Теоретический анализ XANES спектра за  $K$ -краем исследуемого комплекса  $C_{15}H_{10}BrCuN_4O$  выполняли на основе метода конечных разностей с помощью программного комплекса FDMNES2009 [25]. К преимуществам этого подхода можно отнести возможность проведения расчетов в полном потенциале, без использования *muffin-tin*-приближения [26] для формы молекулярного потенциала, которое используется в ряде современных программных комплексах для расчета спектров рентгеновского поглощения (например, в программном комплексе FEFF8.4 [27, 28]). В то же время недавно была показана важность проведения вычислений именно в полном потенциале (за пределами *muffin-tin*-приближения для формы потенциала) при расчете спектров XANES для некоторых комплексов никеля и кобальта [29–31].

$Cu$   $K$ -XANES спектры были рассчитаны с использованием модели обменно-корреляционного потенциала типа Хедина—Ландквиста. Вычисления проводили с учетом остовой вакансии, созданной электронным переходом.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как было отмечено выше, начальную структуру исследуемого комплекса бромиды меди на основе 1'-фталазинилгидразон бензоина выбирали на основе геометрического моделирования. На следующем этапе исследования выполняли полную оптимизацию геометрической структуры изучаемого комплекса с использованием программы ADF2009. Пространственное строение комплекса  $C_{15}H_{10}BrCuN_4O$  представлено на рис. 2. Декартовы координаты атомов комплекса, полученные в результате оптимизации, представлены в табл. 1. Таблицы 2, 3 содержат информацию об избранных геометрических параметрах комплекса — длинах связей и валентных углах соответственно.

Полученную структуру комплекса бромиды меди на основе 1'-фталазинилгидразон бензоина в дальнейшем использовали для расчета спектров рентгеновского поглощения XANES.

Т а б л и ц а 1

Декартовы координаты атомов комплекса  $C_{15}H_{10}BrCuN_4O$ , полученные в результате геометрической оптимизации

Атом	x	y	z	Атом	x	y	z	Атом	x	y	z
C(0)	0,2621	2,9147	0,9497	H(11)	-1,0346	5,3103	1,2864	C(22)	-3,9488	-2,6985	1,2797
C(1)	-1,1969	0,7445	1,5321	N(12)	-1,8082	-0,4056	1,9128	C(23)	-3,3827	-3,9541	3,2716
C(2)	-1,8731	2,0027	1,6104	N(13)	-1,2176	-1,4648	1,4719	C(24)	-5,2456	-3,1971	1,3420
C(3)	-1,0773	3,1476	1,3646	H(14)	0,9054	3,7434	0,6552	C(25)	-4,6856	-4,4274	3,3437
C(4)	-1,6483	4,4308	1,4759	N(15)	0,1258	0,6631	1,2567	C(26)	-5,6173	-4,0554	2,3749
C(5)	-2,9785	4,5602	1,8173	N(16)	0,8183	1,7286	0,8811	H(27)	-3,6639	-2,0371	0,4648
C(6)	-3,7671	3,4198	2,0532	C(17)	-1,5924	-2,6475	2,2039	H(28)	-2,6385	-4,2520	4,0065
C(7)	-3,2316	2,1522	1,9438	O(18)	-0,6758	-3,2530	2,7251	H(29)	-5,9684	-2,9189	0,5764
H(8)	-3,8351	1,2709	2,1435	Cu(19)	0,6981	-1,2124	0,8977	H(30)	-4,9743	-5,0971	4,1530
H(9)	-4,8124	3,5396	2,3346	Br(20)	2,4558	-2,3826	0,0345	H(31)	-6,6359	-4,4397	2,4228
H(10)	-3,4236	5,5501	1,9048	C(21)	-3,0068	-3,0789	2,2430				

Т а б л и ц а 2

Некоторые оптимальные валентные углы  
в комплексе типа 2 (X = Br)

Валентный угол	Град.
N(13)—Cu(19)—Br(20)	140,9
N(15)—Cu(19)—Br(20)	140,5
N(13)—Cu(19)—N(15)	78,1
C(1)—N(15)—Cu(19)	112,0
N(12)—C(1)—N(15)	116,5
C(1)—N(12)—N(13)	113,2
N(13)—C(17)—O(18)	115,5
C(21)—C(17)—N(13)	120,1
N(12)—N(13)—Cu(19)	115,4

Т а б л и ц а 3

Некоторые оптимальные длины связей  
в комплексе типа 2 (X = Br)

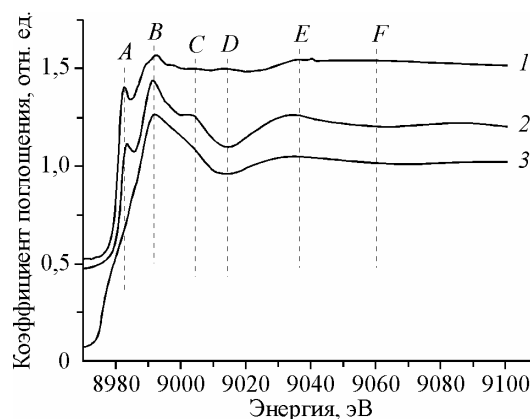
Длина связи	Å	Длина связи	Å
Cu(19)—Br(20)	2,281	N(12)—N(13)	1,290
Cu(19)—N(15)	1,993	C(1)—N(15)	1,353
N(13)—Cu(19)	2,015	N(12)—C(1)	1,356
Cu(19)—O(18)	3,065	N(13)—C(17)	1,441
N(15)—N(16)	1,325	C(17)—O(18)	1,216

Теоретические спектры рентгеновского поглощения за *K*-краем меди вычисляли на основе метода полного многократного рассеяния в рамках *muffin-tin*-приближения для формы молекулярного потенциала (программа FEFF8.4), а также

полнопотенциального метода конечных разностей (программа FDMNES2009). Молекула исследуемого комплекса состоит из 32 атомов. Моделирование XANES спектра с помощью программы FEFF8.4 выполняли для кластера, включающего все 32 атома (радиус кластера 8 Å). Поскольку расчеты на основе полнопотенциального метода конечных разностей требуют существенно больших вычислительных ресурсов, расчет *Cu K*-XANES спектра с использованием программного кода FDMNES2009 удалось выполнить для атомного кластера, окружающего атом меди, состоящего из 16 атомов (радиус кластера вокруг поглощающего атома меди равен 5 Å).

На рис. 3 показано сопоставление экспериментального спектра XANES за *K*-краем меди исследуемого комплекса (кривая 1) с теоретическими спектрами, вычисленными с помощью двух программных кодов — FEFF8.4 (кривая 3) и FDMNES2009 (кривая 2). Можно видеть, что спектр, вычисленный с помощью программного комплекса FEFF8.4, не дает удовлетворительного согласия с экспериментом: в теоретическом спектре не воспроизводится, например, особенность в области низких энергий спектра, обозначенная *A*. В то же время расчеты, выполненные с использованием программного кода FDMNES2009, приводят к хорошему согласию с экспериментальными данными. Причиной неудовлетворительного согласия с экспериментом теоретического спектра, вычисленного с помощью FEFF8.4, является используемое в данной программе *muffin-tin*-приближение для формы молекулярного потенциала. Подобные результаты недавно были получены при анализе спектров рентгеновского поглощения за *K*-краем никеля в некоторых плоских никелевых комплексах, например Ni(EtOCS<sub>2</sub>)<sub>2</sub> [29]. В Ni *K*-XANES спектрах, рассчитанных с учетом *muffin-tin*-приближения для формы потенциала, не воспроизводились тонкие особенности в низкоэнергетической области спектров XANES. Проведенный в настоящей работе анализ еще раз показывает важность выполнения расчетов спектров XANES для неплотнупакованных структур (к которым относится и исследуемый в работе комплекс бромид меди на основе 1'-фталазинилгидразон бензоин) в полном потенциале (за пределами *muffin-tin*-приближения для формы молекулярного потенциала).

Рис. 3. Сопоставление экспериментального спектра рентгеновского поглощения за *K*-краем меди в комплексе C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>BrCuN<sub>4</sub>O (1) с теоретическим спектром, рассчитанным в полном потенциале (2), и спектром, вычисленным с учетом формы *muffin-tin*-потенциала (3)



Работа выполнена при частичной поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований 09-03-12327-офи-м, 08-03-91316-ИНД\_а и 09-02-12257-офи-м.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Китаев Ю.П., Бузыкин Б.И.* Гидразоны. – М.: Наука, 1974.
2. *Sharma K., Penina J.* // *Rev. Roum. Chim.* – 1993. – **38**, N 12. – P. 1457 – 1460.
3. *Аскаленова О.И.* // Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Ростов-на-Дону, 1990.
4. *Mauk A.G., Scott R.A., Gray H.B.* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1980. – **102**. – P. 4360 – 4363.
5. *Bartolucci C., Luciano C., Patuzia Di F. et al.* // *Farmaco.* – 1992. – **47**, N 6. – P. 945 – 952.
6. *Campagne E., Thompson R.L., Van Werth S.E.* // *J. Med. Pharm. Chem.* – 1959. – **1**, N 6. – P. 577 – 599.
7. *Kassem E.M., Kamel M.M.* // *Pharmozie.* – 1990. – **45**, N 3. – P. 215 – 216.
8. *Mishra Pradeep, Gupta P.N., Shakga Ashok K.* // *J. Indian Chem. Soc.* – 1991. – **68**, N 11. – P. 618 – 619.
9. *Машковский М.Д.* Лекарственные средства. – М.: Медицина, 1972.
10. *Vicini P., Incerty M., Doytchinova I.A. et al.* // *Eur. J. Med. Chem.* – 2006. – **48**, N 5. – P. 1596.
11. *Щербаков И.Н., Попов Л.Д., Левченко С.И. и др.* // *Журн. общ. химии.* – 2009. – **79**, № 4. – С. 663.
12. *Chernyshov A.A., Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V.* // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A.* – 2009. – **603**. – P. 95 – 98.
13. *Baerends E.J., Ellis D.E., Ros P.* // *Chem. Phys.* – 1973. – **2**. – P. 41.
14. *Boerrigter P.M., te Velde G., Baerends E.J.* // *Int. J. Quant. Chem.* – 1988. – **33**. – P. 87.
15. *te Velde G., Baerends E.J.* // *Phys. Rev. B.* – 1991. – **44**. – P. 7888.
16. *Fonseca Guerra C., Visser O., Snijders J.G. et al.* // *Meth. Tech. Comput. Chem.* – 1995. – P. 305.
17. *Andzelm J.W., Nguyen D.T., Eggenberger R. et al.* // *Comput. Chem.* – 1995. – **19**. – P. 145.
18. *Fonseca Guerra C., Snijders J.G., te Velde G. et al.* // *Theor. Chem. Acc.* – 1998. – **99**. – P. 391.
19. *Swart M., Ehlers A.W., Lammertsma K.* // *Mol. Phys.* – 2004. – **102**. – P. 2467.
20. *Handy N.C., Cohen A.J.* // *Mol. Phys.* – 2001. – **99**, N 5. – P. 403.
21. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – **77**, N 18. – P. 3865.
22. *Swart M., Groenhof A.R., Ehlers A.W., Lammertsma K.* // *J. Phys. Chem. A.* – 2004. – **108**, N 25. – P. 5479.
23. *Мазалова В.Л., Солдатов А.В.* // *Журн. структур. химии.* – 2008. – **49**. – С. 124.
24. *Mazalova V.L., Soldatov A.V., Johnston R. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – **113**. – P. 9086 – 9091.
25. *Joly Y.* // *Phys. Rev. B.* – 2001. – **63**. – P. 125120.
26. *Rehr J.J., Albers R.C.* // *Rev. Mod. Phys.* – 2000. – **72**, N 3. – P. 621 – 654.
27. *Ankudinov A.L., Ravel B., Rehr J.J., Conradson S.* // *Phys. Rev. B.* – 1998. – **58**, N 12. – P. 7565 – 7576.
28. *Ankudinov A.L., Bouldin C.E., Rehr J.J. et al.* // *Phys. Rev. B.* – 2002. – **65**, N 10. – P. 104107-1 – 104107-11.
29. *Солдатов А.В., Кравцова А.Н., Мазалов Л.Н. и др.* // *Журн. структур. химии.* – 2007. – **48**, № 6. – С. 1128.
30. *Сухарина Г.Б., Солдатов А.В., Кравцова А.Н. и др.* // *Поверхность.* – 2009. – № 6. – С. 46 – 48.
31. *Sukharina G.B., Kravtsova A.N., Soldatov A.V. и др.* // *J. Phys.: Conference Series.* – 2009. – **190**. – P. 012148.