

УДК 541.49:548.736

**СПЕЦИФИЧЕСКИЕ НЕВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОД...ХЛОР  
В СТРУКТУРАХ КОМПЛЕКСОВ ХЛОРИДА МЕДИ(II)  
С БИС(3,5-ДИМЕТИЛ-4-ИОДОПИРАЗОЛ-1-ИЛ)МЕТАНОМ**

© 2010 А.В. Вировец<sup>1\*</sup>, Д.А. Пирязев<sup>1,2</sup>, Е.В. Лидер<sup>1</sup>, А.И. Смоленцев<sup>1</sup>,  
С.Ф. Василевский<sup>3</sup>, Л.Г. Лавренова<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет

<sup>3</sup>Учреждение Российской академии наук Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 23 января 2009 г.

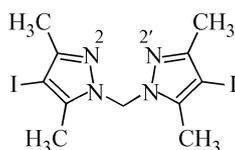
Синтезированы комплексы хлорида меди(II) с бис(3,5-диметил-4-иодопиразол-1-ил)метаном (L) состава  $\text{CuLCl}_2$  (**1**),  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-Cl})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  (**2**) и  $[\text{Cu}_3(\mu_2\text{-Cl})_6\text{L}_2] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$  (**3**). Методом рентгеноструктурного анализа (РСА) определены молекулярные и кристаллические структуры этих соединений. В структурах соединений **2** и **3** обнаружены укороченные невалентные контакты  $\text{I} \cdots \text{Cl}$  длиной 3,222(1)—3,439(2) Å с участием некоординированного и координированного хлорид-ионов и атомов иода органических лигандов.

**Ключевые слова:** кристаллическая структура, медь, невалентные взаимодействия, бис(3,5-диметил-4-иодопиразол-1-ил)метан.

Бис(пиразол-1-ил)алканы и другие системы, содержащие два пиразольных цикла, находят широкое применение в координационной химии в качестве лигандов, что нашло отражение в обзоре [ 1 ].

Бис(пиразол-1-ил)алканы и их комплексы с металлами представляют практический интерес прежде всего в связи с их биологической активностью. Комплексы меди(II) с бис(пиразол-1-ил)алканами являются перспективными биомиметиками природных антиоксидантов, в частности супероксидсмутаз, которые катализируют процесс окисления токсического супероксид-радикала ( $\text{O}_2^{\bullet -}$ ) до молекулярного кислорода и пероксида водорода до воды [ 2, 3 ]. Пиразолсодержащие хелаты являются удобными моделями биологических систем [ 4 ]. Как правило, бис(пиразол-1-ил)алканы координированы к металлу по бидентатно-циклическому типу [ 1 ], однако есть примеры и бидентатно-мостиковой координации [ 5 ].

Настоящая работа посвящена синтезу и рентгеноструктурному исследованию трех комплексов хлорида меди(II) с бис(3,5-диметил-4-иодопиразол-1-ил)метаном (L), в структурах которых наблюдаются специфические короткие невалентные взаимодействия. Несмотря на то, что комплексообразование с бис(пиразол-1-ил)алканами широко изучается, в литературе мало работ по синтезу и исследованию комплексов с L [ 6—8 ].



В ходе структурного исследования были обнаружены невалентные контакты  $\text{I} \cdots \text{Cl}$ , длина которых существенно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов иода и хлора. Специфические невалентные взаимодействия галоген—

\* E-mail: vir@che.nsk.su

галоген привлекают внимание исследователей на протяжении многих лет. Ранее в литературе исследовались взаимодействия  $\text{Hal} \dots \text{Hal}$  (где  $\text{Hal}$  — галоген), но не всегда была объяснена природа и сила этих взаимодействий. Однако практически во всех источниках упоминалась их важность как составляющих супрамолекулярной структуры кристалла. Была рассмотрена зависимость этих взаимодействий от природы галогена и заместителей в органической части [9, 10]. Предпринимались также попытки, направленные на усиление таких взаимодействий [11]. В [12] изучено взаимодействие  $\text{Hal} \dots \text{Hal}$  только для одноименных галогенов.

В литературе рассматривались взаимодействия  $\text{C} \dots \text{I} \dots \text{Cl}$  в тех случаях, когда хлорид-ион является как свободным, так и координированным к металлу. Авторы пытались увеличить электронную плотность на галогене путем координации его к металлу и уменьшить ее путем связывания галогенид-иона с органическим катионом, что повышало эффективность взаимодействия  $\text{Hal} \dots \text{Hal}$ . Взаимодействия  $\text{Hal} \dots \text{Hal}$  рассматривались с точки зрения взаимодействий кислоты и основания Льюиса [11].

Короткие контакты  $\text{Hal} \dots \text{Hal}$  можно использовать для конструирования супрамолекулярных структур, а также для создания органических проводников [9—11].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза комплекса использовали  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  квалификации "ч". Бис(3,5-диметил-4-иодопиразол-1-ил)метан (**L**) получали иодированием бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)метана смесью иода и иодноватой кислоты по методике, описанной нами ранее [13],  $T_{\text{пл}} = 184\text{—}185,5$  °C (по данным [13]  $T_{\text{пл}} = 183\text{—}184$  °C).

**Синтез  $\text{CuLCl}_2$  (**1**).** 1 ммоль (0,16 г)  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  растворяли в 4 мл этанола с добавлением 1 капли  $\text{HCl}$  (1:1) и прибавляли к раствору 0,5 ммоль (0,23 г) лиганда в 10 мл ацетона при перемешивании на магнитной мешалке. Из образовавшегося красно-коричневого раствора в течение 20 мин выпадал осадок кирпичного цвета, который отфильтровывали, промывали ацетоном, этанолом и высушивали на воздухе. Выход комплекса 0,11 г (37 %).

При медленной кристаллизации из маточного раствора, оставленного при комнатной температуре, в течение недели выпадали монокристаллы комплекса **1** красного цвета, наряду с ними медленно образовывались зеленые кристаллы  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-Cl})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  (**2**), которые со временем исчезли, и коричневые кристаллы  $[\text{Cu}_3(\mu_2\text{-Cl})_6\text{L}_2] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$  (**3**).

Содержание меди в полученном соединении **1** определяли комплексонометрически после разложения проб в смеси концентрированных  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HClO}_4$ . Содержание C, H, N определяли в аналитической лаборатории ИНХ СО РАН на анализаторе Euro EA 3000 по стандартной методике.

Найдено, %: C 22,2, H 2,5, N 9,3, Cu 10,5. Для  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{CuI}_2\text{N}_4$  вычислено, %: C 22,4, H 2,4, N 9,5, Cu 10,8.

**Рентгенофазовый анализ.** Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнен на дифрактометре PHILIPS-PW1700,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, сцинтилляционный детектор, шаг  $0,02^\circ$ , диапазон измерений  $2\theta$  от  $5^\circ$  до  $30^\circ$ . Измерения проводили при комнатной температуре, в качестве внешнего стандарта использовали порошок кремния ( $a = 5,4309$  Å). Теоретические дифрактограммы рассчитывали с помощью программы Visualize 1.0.1.2, входящей в состав матобеспечения Inorganic Crystal Structure Database. Для построения распределения длин невалентных контактов использовали программу VISTA из матобеспечения Кембриджской базы структурных данных (КБСД [14]).

**Рентгеноструктурный анализ.** Дифракционное исследование монокристаллов выполнено при температуре 100 К на автоматическом дифрактометре Bruker X8 Apex, оснащенном двухкоординатным CCD-детектором и низкотемпературной приставкой KryoFlex. Дифракционные данные получены по стандартной методике. Кристаллографические характеристики и детали дифракционного эксперимента приведены в табл. 1. Поглощение учтено полуэмпирически по программе SADABS [15]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноатричным МНК в анизотропном приближении с помощью комплекса программ SHELXTL [16].

Т а б л и ц а 1

## Кристаллографические характеристики и детали дифракционного эксперимента для 1, 2, 3

Параметр	1	2	3
Формула	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> CuI <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>44</sub> Cl <sub>4</sub> Cu <sub>2</sub> I <sub>4</sub> N <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>25</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>6</sub> Cu <sub>3</sub> I <sub>4</sub> N <sub>8</sub> O
Мол. масса	590,50	1333,19	1367,47
Температура, К	293,0(2)	100,0(2)	100,0(2)
Излучение (λ, Å)	MoK <sub>α</sub> (0,71073)	MoK <sub>α</sub> (0,71073)	MoK <sub>α</sub> (0,71073)
Сингония	Ромбическая	Триклинная	Триклинная
Пр. гр.	<i>Pna</i> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>Z</i>	4	2	1
<i>a, b, c</i> , Å	8,0859(4), 14,9669(7), 14,5313(8)	8,60520(10), 11,1138(2), 11,4376(2)	8,663(5), 11,402(6), 11,610(6)
α, β, γ, град.	90, 90, 90	88,2570(10), 83,1650(10), 87,0650(10)	111,840(16), 101,309(11), 95,981(11)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1758,59(15)	1084,33(3)	1023,8(9)
ρ <sub>выч.</sub> , г/см <sup>3</sup>	2,230	2,042	2,218

Позиции атомов водорода при атомах углерода рассчитаны геометрически и уточнены в приближении жесткого тела ("метод наездника"), остальные локализованы из разностных синтезов электронной плотности и уточнены в изотропном приближении. Детали дифракционных экспериментов приведены в табл. 1, основные длины связей и величины валентных углов — в табл. 2. Координаты атомов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (коды CCDC 717151—717153), откуда могут быть получены по запросу на сайте [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поликристаллическая фаза 1 была выделена при реакции раствора хлорида меди в этаноле и L в ацетоне по схеме



Т а б л и ц а 2

## Основные длины связей в соединениях 1, 2, 3

Связь	Длина, Å			Связь	Длина, Å		
	1	2	3		1	2	3
Cu(1)—N(3)	1,986(3)	2,0095(19)	2,005(5)	N(2)—C(3)	1,358(5)	1,360(3)	1,342(8)
Cu(1)—N(1)	2,060(3)	1,9995(19)	2,010(5)	N(2)—C(9)	1,459(5)	1,451(3)	1,452(7)
Cu(1)—Cl(1)	2,2033(11)	2,2889(6)	2,3393(18)	N(3)—C(8)	1,334(5)	1,342(3)	1,331(7)
Cu(1)—Cl(2)	2,2042(13)		2,5461(19)	N(3)—N(4)	1,345(5)	1,360(3)	1,369(6)
Cu(1)—Cl(3)			2,272(2)	N(4)—C(6)	1,359(5)	1,358(3)	1,353(7)
Cu(1)—Cl(1)#1		2,3120(6)		N(4)—C(9)	1,441(5)	1,450(3)	1,442(7)
Cl(1)—Cu(1)#1		2,3120(6)		C(3)—C(4)	1,373(5)	1,387(4)	1,382(7)
Cu(1)—Cu(2)			3,0522(13)	C(3)—C(31)	1,486(6)	1,481(4)	1,498(7)
Cu(2)—Cl(2)			2,3077(17)	C(4)—C(5)	1,397(6)	1,405(3)	1,394(8)
Cu(2)—Cl(2)#1			2,3077(17)	C(4)—I(1)	2,056(4)	2,077(2)	2,080(5)
Cu(2)—Cl(1)#1			2,3092(15)	C(5)—C(51)	1,499(6)	1,491(3)	1,486(7)
Cu(2)—Cl(1)			2,3092(15)	C(6)—C(7)	1,384(6)	1,384(4)	1,375(8)
Cu(1)—O(1)		2,132(2)		C(6)—C(61)	1,474(7)	1,490(4)	1,495(7)
Cu(2)—Cu(1)#1			3,0522(13)	C(7)—C(8)	1,413(6)	1,413(3)	1,415(7)
N(1)—C(5)	1,347(5)	1,338(3)	1,339(7)	C(7)—I(2)	2,069(4)	2,076(2)	2,062(6)
N(1)—N(2)	1,366(5)	1,363(3)	1,371(6)	C(8)—C(81)	1,469(7)	1,487(4)	1,484(8)

Монокристаллы комплексов **1**—**3** получены путем медленной кристаллизации из маточного раствора после отделения основной фазы комплекса.

Для синтеза комплекса использовали мольное соотношение металл—лиганд, равное 2:1. Поскольку лиганд ограниченно растворяется в выбранной смеси растворителей, для предотвращения выпадения из реакционной смеси непрореагировавшего лиганда в синтезе использовали избыток соли меди. Тщательное промывание полученных соединений ацетоном, в котором растворяется лиганд, приводило к заметному растворению самой фазы и значительно уменьшало выход комплекса.

Соединение **1** ограниченно растворяется в ацетоне, не растворяется в этаноле, изопропанолем и хлороформе, в воде растворяется с разложением.

Рентгенофазовый анализ показал, что основным продуктом реакции является комплекс  $\text{CuLCl}_2$  (**1**) кирпично-красного цвета.

По данным РСА соединения **1**—**3** представляют собой комплексы меди(II), в которых лиганды L координированы по бидентатно-циклическому способу с образованием шестичленных металлоциклов, как и в ранее изученных комплексах [7, 8]. Без учета невалентных контактов все три соединения имеют островную структуру. Соединение **1** является мооядерным комплексом меди с L и двумя терминальными атомами хлора (рис. 1, а). Комплексный катион в **2** состоит из двух атомов меди, связанных между собой двумя мостиковыми атомами хлора, двух молекул L и двух координированных молекул воды (см. рис. 1, б). Структура молекулярного комплекса **3** имеет в основе последовательную цепочку из трех атомов меди, каждый из которых соединен с соседним тремя мостиковыми атомами хлора. К конечным атомам меди координированы молекулы L (см. рис. 1, в).

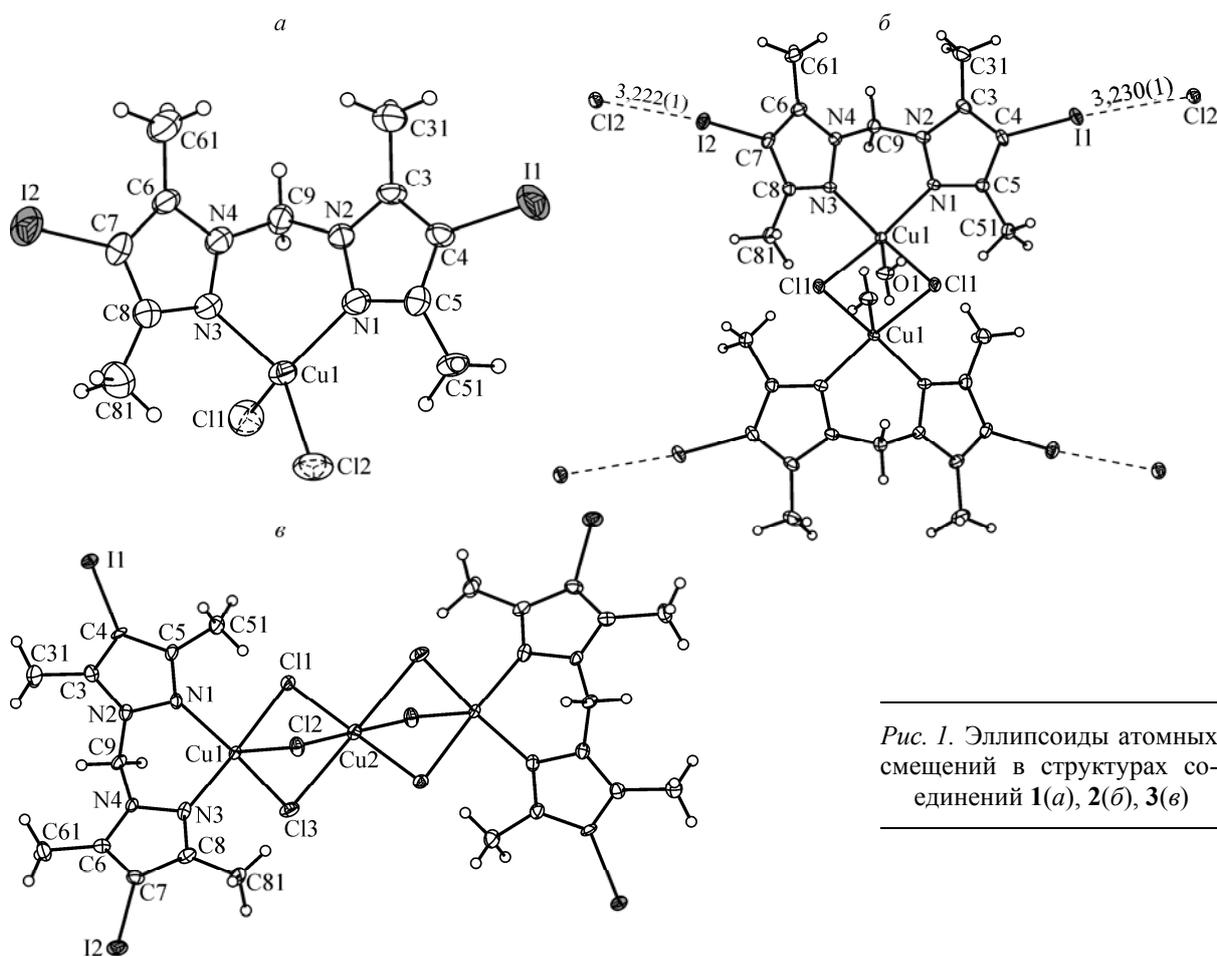


Рис. 1. Эллипсоиды атомных смещений в структурах соединений **1**(а), **2**(б), **3**(в)

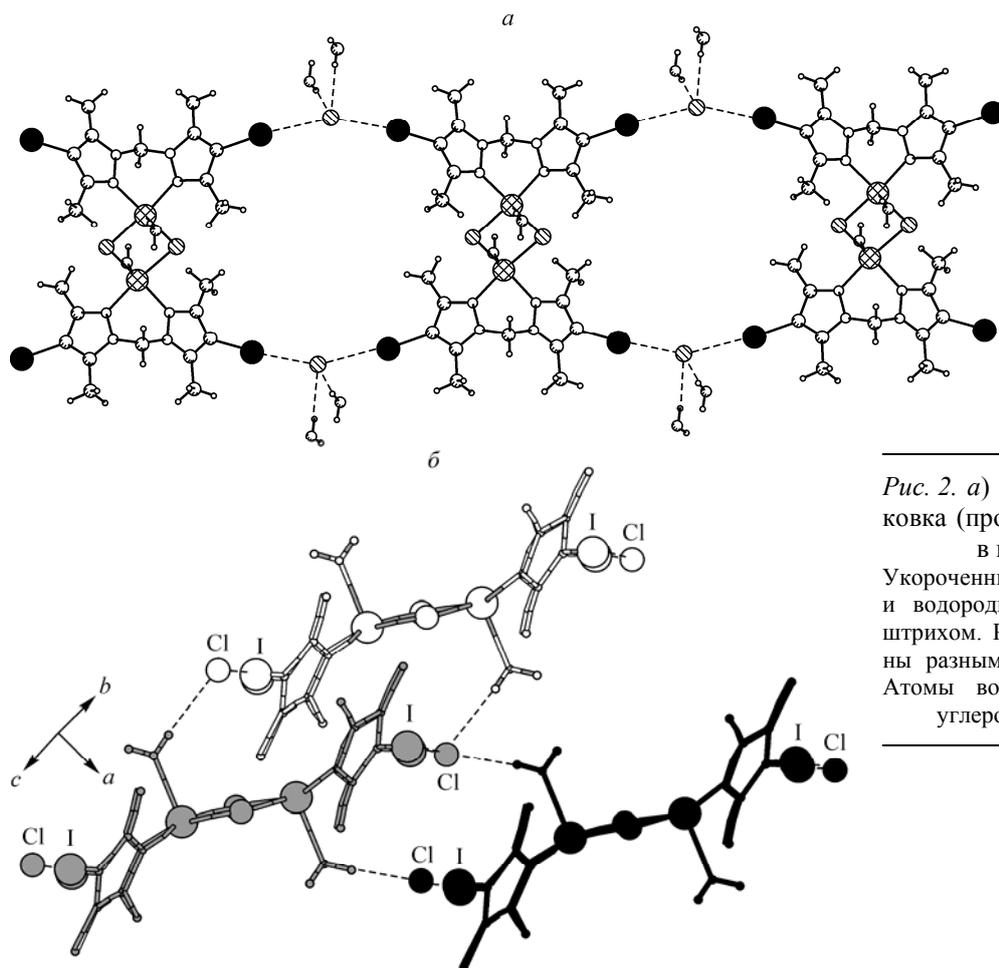


Рис. 2. а) Ленты и б) их упаковка (проекция вдоль [011]) в кристалле 2.

Укороченные контакты Cl...I и водородные связи показаны штрихом. Разные ленты показаны разными оттенками серого. Атомы водорода при атомах углеродах не показаны

Координационный полиэдр атома меди в **1** имеет вид сплюснутого тетраэдра. В соединении **2** — это искаженная квадратная пирамида с мостиковыми атомами Cl и донорными атомами N в основании и молекулой H<sub>2</sub>O в вершине. Центральный атом меди в **3** имеет октаэдрическое окружение, полностью состоящее из атомов хлора, полиэдром концевых атомов меди является искаженная квадратная пирамида, в основании которой находятся два донорных атома N лиганда и два мостиковых атома Cl, а в вершине расположен третий мостиковый атом хлора.

Кроме того, в структурах **2** и **3** содержатся сольватные молекулы ацетона (в **3** — разупорядоченные вокруг центра инверсии).

Структуры **2** и **3** примечательны тем, что в них содержатся укороченные контакты I...Cl. Их длины меньше, чем сумма ван-дер-ваальсовых радиусов атомов иода и хлора, которая составляет 3,73 Å [11]. Эти контакты образуют супрамолекулярную структуру кристаллов.

В соединении **2** короткие контакты образуются с участием некоординированного хлорид-иона (Cl2). При этом образуется два вида симметрично независимых контактов: I1...Cl2 (3,230(1) Å) и I2...Cl2 (3,222(1) Å). Комплексы меди связываются при этом через ион хлора в полимерную ленту (рис. 2, а), растущую в направлении [011]. Ленты связаны между собой водородными связями.

В соединении **3** существует два подобных симметрично независимых контакта: I1...Cl3 (а) и I2...Cl1 (б), длины которых равны 3,299(2) Å и 3,439(2) Å соответственно. Как видим, они ощутимо короче суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов иода и хлора. При учете только более короткого контакта I1...Cl3 структура представляется полимерно-ленточной, но при рассмотрении и более длинного контакта I2...Cl1 структура преобразуется в двумерную сетку, состоящую из пересекающихся лент, образованных контактами I...Cl. При этом лента, образован-

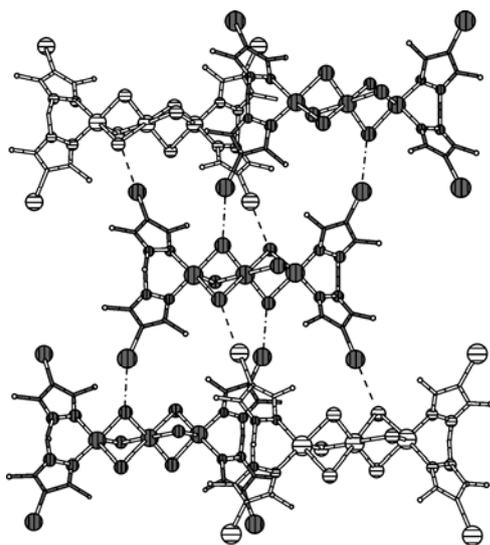


Рис. 3. Схема слоя, образованного короткими контактами I...Cl в структуре 3. Штрихами обозначены более короткие контакты, горизонтальной штриховкой и светлым цветом — лента, образованная соответствующим контактом

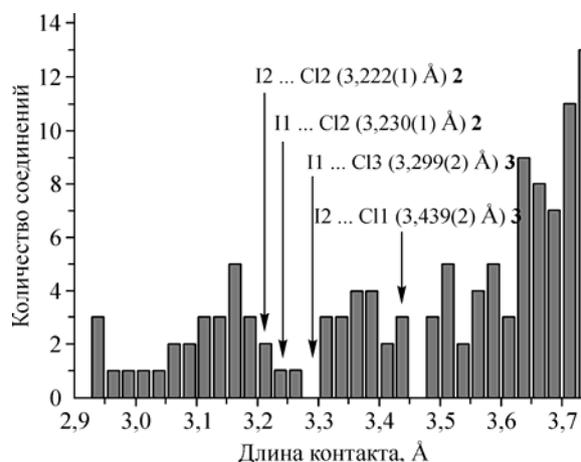


Рис. 4. Распределение укороченных расстояний I...Cl в структурах по данным КБСД. Расстояния в структурах 2 и 3 показаны стрелками

ная контактом (а), растет вдоль направления [001], а образованная контактом (б) — вдоль [010] (рис. 3).

В настоящее время, по данным КБСД [14], известно 80 структур, в которых содержатся аналогичные контакты длиной 2,932—3,729 Å (рис. 4). Распределение полимодальное, что, по-видимому, указывает на специфический характер связывания галоген—галоген. Величины контактов, наблюдаемых в структурах 2 и 3, лежат примерно посередине рассматриваемого интервала. Самый короткий из контактов, длиной 2,932 Å, наблюдается в структуре (ET)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(BIDMB) [AHULUK]\* [9], где ET — бис(этилендитио)тетратиофульвален, BIDMB — 1,4-бис(иодэтинил)-2,5-диметилбензол. Авторы отмечают наличие этого контакта и его роль как составляющего супрамолекулярной структуры кристалла наряду со стекинговыми взаимодействиями между π-системами ET и BIDMB. Однако природа взаимодействия остается неясной. В других структурах, исследованных данными авторами [9], также наблюдались укороченные контакты галоген—галоген с участием галогенид-ионов, однако их природа не исследовалась. В случае соединений 2 и 3, по-видимому, происходит перенос электронной плотности с атомов иода на контакт I...Cl, так как наблюдается незначительное удлинение связи C...I по сравнению с соединением 1, где нет укороченных контактов, которое достигает 0,023(6) Å.

Соединение 3 является первым молекулярным комплексом меди, содержащим фрагмент {Cu(μ<sub>2</sub>-Cl)<sub>3</sub>Cu(μ<sub>2</sub>-Cl)<sub>3</sub>Cu}. К настоящему времени известно 5 полимерных структур, содержащих данный фрагмент: ([IPAMCU], [JIZBUP], [KUZHUI], [MATCCU04], [SIDTAA]). В этих структурах и в соединении 3 координационный полиэдр центрального атома меди имеет вид вытянутого под воздействием эффекта Яна—Тэллера октаэдра. Исключением является соединение [KUZHUI], где октаэдр сжатый. В случае вытянутых октаэдров длины связей атома меди с экваториальными атомами хлора лежат в диапазоне 2,249—2,572 Å (в среднем 2,355 Å), а с аксиальными атомами хлора — в диапазоне 2,755—2,860 Å (в среднем 2,813 Å). Длины соответствующих связей в соединении 3 (2,308, 2,309 Å — экваториальные, 2,889 Å — аксиальные) соответствуют известным структурам, хотя длина связи атома меди с аксиальным атомом хлора несколько выше.

\* Здесь и далее в квадратных скобках приведены коды соединений в Кембриджской базе структурных данных.

Таким образом, синтезированы три новых соединения хлорида меди(II) с бис(3,5-диметил-4-иодопиразол-1-ил)метаном с различной структурой, в которых наблюдаются короткие невалентные контакты C—I...Cl. Невалентные взаимодействия между атомами галогенов играют важную роль в кристаллической упаковке и приводят к небольшому ослаблению связи C—I в органическом лиганде.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pettinari C., Pettinari R.* // *Coord. Chem. Rev.* – 2005. – **249**. – P. 663 – 691.
2. *Tainer J.A., Getzoff E.D., Richardson J.S., Richardson D.C.* // *Nature.* – 1983. – **306**. – P. 284 – 287.
3. *Schepetkin I., Potapov A., Khlebnikov A. et al.* // *J. Biol. Inorg. Chem.* – 2006. – **11**, N 4. – P. 499 – 513.
4. *Mani F.* // *Coord. Chem. Rev.* – 1992. – **120**. – P. 325 – 359.
5. *Zhang L., Cheng P., Tang L.-F. et al.* // *Chem. Commun.* – 2000. – P. 717 – 718.
6. *Potapov A.S., Khlebnikov A.I.* // *Polyhedron.* – 2006. – **25**, N 14. – P. 2683 – 2690.
7. *Лидер Е.В., Кривенко О.Л., Пересыпкина Е.В. и др.* // *Координац. химия.* – 2007. – **33**, № 12. – С. 912 – 923.
8. *Лидер Е.В., Пересыпкина Е.В., Лавренова Л.Г. и др.* // Там же. – 2009. – **35**, № 6. – С. 442 – 453.
9. *Yamatoto H.M., Maeda R., Yataura J.-I., Kato R.* // *J. Mater. Chem.* – 2001. – **11**. – P. 1034 – 1041.
10. *Imakubo T., Shirahata T., Herve K., Ouahab L.* // *Ibid.* – 2006. – **16**. – P. 162–173.
11. *Brammer L., Espallargas G.M., Adams H.* // *CrystEngComm.* – 2003. – **5**. – P. 343–345.
12. *Гринева О.В., Зоркий П.М.* // *Журн. физ. химии.* – 2000. – **74**, № 11. – С. 1937 – 1943.
13. *Потапов А.С., Хлебников А.И., Василевский С.Ф.* // *Журн. орган. химии.* – 2006. – **42**, № 9. – С. 1384 – 1389.
14. *Allen F.H.* // *Acta Crystallogr.* – 2002. – **B58**. – P. 380 – 388.
15. *Sheldrick G.M.* // *SADABS. Program for empirical X-ray absorption correction.* Bruker-Nonius, 1990.
16. *Sheldrick G.M.* // *SHELX-97. Release 97-2.* – University of Goettingen, Germany, 1998.