

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.49:547.562:539.27

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА МЕДИ(II)
С ОСНОВАНИЕМ ШИФФА, СОДЕРЖАЩИМ АЗОГРУППУ© 2012 Л.Д. Попов¹, С.И. Левченков^{2*}, М.А. Кискин³, И.Н. Щербаков¹,
Ю.П. Туполова¹, О.В. Маевский¹, В.А. Коган¹¹Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону²Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону³Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

Статья поступила 5 апреля 2011 г.

Синтезирован и структурно охарактеризован комплекс меди(II) с основанием Шиффа на основе 3-аллилсалицилового альдегида и 4-аминоазобензола (HL). Монокристалл CuL₂ (I) содержит две независимых молекулы комплекса. Координационные полиэдры атомов меди представляют собой слабо искаженные квадрат; азометиновые лиганды находятся в *транс*-положении. Соседние молекулы комплекса связаны межмолекулярными π-стекинг-взаимодействиями.

Ключевые слова: основания Шиффа, азометины, азолиганды, комплексы меди(II), рентгеноструктурный анализ.

Координационные соединения, содержащие азогруппу, представляют интерес для изучения процессов фотостимулированной изомеризации лигандов и комплексов, а также фотохромизма, вызванного способностью азосоединений существовать в виде *цис*- и *транс*-изомеров [1–5]. Значительный интерес представляют комплексы, в которых азогруппа не входит в состав координационного узла, что позволяет использовать ее способность к светоиндуцированной E/Z-изомеризации для создания соединений со свойствами молекулярных переключателей [6–10].

Ранее были синтезированы и изучены некоторые комплексы на основе азометинов 4-арил-азосалицилового альдегида [10–14]. В настоящей работе проведено исследование комплекса меди(II) с основанием Шиффа — продуктом конденсации 3-аллилсалицилового альдегида и 4-аминоазобензола. Введение в молекулу комплекса аллильной группы обуславливает возможность его полимеризации с целью введения в полимерную матрицу для изучения фотоизомеризации в пленках.

Азометин HL. К горячему раствору 0,01 моля 3-аллилсалицилового альдегида в 20 мл этанола приливали раствор 0,01 моля 4-аминоазобензола в 30 мл этанола; реакционную смесь кипятили в течение 1 ч. Выпавший после охлаждения осадок отфильтровывали и дважды промывали этанолом. Перекристаллизовывали из этанола.

Выход 67%. $T_{пл} = 99$ °С. Элементный анализ: брутто-формула C₂₂H₁₉N₃O; вычислено, %: С 77,4, Н 5,61, N 12,3; найдено, %: С 77,5, Н 5,7, N 11,8.

ИК спектр (ν , см⁻¹): 3177 (ОН), 1637 (C=N), 1368 (N=N).

Комплекс 1. Навески 0,004 моля HL и 0,002 моля моногидрата ацетата меди(II) в 15 мл абсолютного метанола кипятили в течении 3 ч. Выпавший темно-коричневый осадок перекристаллизовывали из смеси метанол—ДМФА (1:1). Монокристаллы комплекса, пригодные для РСА, были получены перекристаллизацией из смеси ацетонитрил—ДМФА (1:1).

* E-mail: physchem@yandex.ru

Избранные межатомные расстояния (Å) и валентные углы (град.) в координационных полиэдрах атомов меди в структуре комплекса **1**

Связь	<i>d</i>	Связь	<i>d</i>	Связь	<i>d</i>
Cu(1)—O(2)	1,873(3)	N(6)—C(39)	1,422(6)	N(2A)—C(14A)	1,426(6)
Cu(1)—O(1)	1,879(3)	O(1)—C(1)	1,318(5)	N(3A)—C(17A)	1,435(6)
Cu(1)—N(4)	1,978(4)	O(2)—C(23)	1,316(5)	N(4A)—C(32A)	1,298(6)
Cu(1)—N(1)	1,981(3)	C(2)—C(3)	1,515(6)	N(4A)—C(33A)	1,438(5)
N(1)—C(10)	1,298(5)	C(3)—C(4)	1,482(6)	N(5A)—N(6A)	1,240(5)
N(1)—C(11)	1,430(5)	C(4)—C(5)	1,313(7)	N(5A)—C(36A)	1,430(6)
N(2)—N(3)	1,251(5)	Cu(1A)—O(1A)	1,892(3)	N(6A)—C(39A)	1,422(6)
N(2)—C(14)	1,424(5)	Cu(1A)—O(2A)	1,893(3)	O(1A)—C(1A)	1,307(5)
N(3)—C(17)	1,437(6)	Cu(1A)—N(1A)	1,991(4)	O(2A)—C(23A)	1,305(5)
N(4)—C(32)	1,303(5)	Cu(1A)—N(4A)	2,005(4)	C(2A)—C(3A)	1,501(7)
N(4)—C(33)	1,432(5)	N(1A)—C(10A)	1,302(6)	C(3A)—C(4A)	1,493(7)
N(5)—N(6)	1,257(5)	N(1A)—C(11A)	1,445(5)	C(4A)—C(5A)	1,279(7)
N(5)—C(36)	1,423(6)	N(2A)—N(3A)	1,245(5)		
Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω
O(2)—Cu(1)—O(1)	156,07(15)	C(4)—C(3)—C(2)	116,3(4)	C(10A)—N(1A)—C(11A)	116,3(4)
O(2)—Cu(1)—N(4)	92,70(14)	C(5)—C(4)—C(3)	125,4(5)	N(3A)—N(2A)—C(14A)	114,6(4)
O(1)—Cu(1)—N(4)	91,42(14)	N(1)—C(10)—C(9)	126,7(4)	N(2A)—N(3A)—C(17A)	112,8(4)
O(2)—Cu(1)—N(1)	89,61(14)	C(26)—C(25)—C(24)	117,5(4)	C(32A)—N(4A)—C(33A)	116,6(4)
O(1)—Cu(1)—N(1)	93,33(14)	C(27)—C(26)—C(25)	128,5(6)	N(6A)—N(5A)—C(36A)	113,8(4)
N(4)—Cu(1)—N(1)	162,86(16)	N(4)—C(32)—C(31)	126,7(4)	N(5A)—N(6A)—C(39A)	115,4(4)
C(10)—N(1)—C(11)	116,5(4)	O(1A)—Cu(1A)—O(2A)	163,91(14)	C(4A)—C(3A)—C(2A)	115,3(5)
N(3)—N(2)—C(14)	114,5(4)	O(1A)—Cu(1A)—N(1A)	91,90(15)	C(5A)—C(4A)—C(3A)	125,7(6)
N(2)—N(3)—C(17)	113,5(4)	O(2A)—Cu(1A)—N(1A)	90,77(15)	N(1A)—C(10A)—C(9A)	127,6(5)
C(32)—N(4)—C(33)	115,9(4)	O(1A)—Cu(1A)—N(4A)	88,90(15)	C(26A)—C(25A)—C(24A)	116,4(4)
N(6)—N(5)—C(36)	114,3(4)	O(2A)—Cu(1A)—N(4A)	91,53(15)	C(27A)—C(26A)—C(25A)	125,7(5)
N(5)—N(6)—C(39)	114,6(4)	N(1A)—Cu(1A)—N(4A)	168,83(15)	N(4A)—C(32A)—C(31A)	126,8(5)

Выход 40 %. $T_{\text{пл}} > 250$ °C. Элементный анализ: брутто-формула $C_{44}H_{36}CuN_6O_2$; вычислено, %: C 71,0, H 4,87, N 11,3, Cu 8,54; найдено, %: C 71,4, H 4,8, N 11,1, Cu 8,63.

ИК спектр (ν , cm^{-1}): 1609 (C=N), 1348 (N=N).

Магнитная восприимчивость комплекса **1** измерена относительным методом Фарадея в интервале температур 77,4—300 К.

$\mu_{\text{эф}}$: 1,92 М.Б. (295 К), 1,88 М.Б. (77,4 К).

Рентгеноструктурное исследование. Кристалл комплекса **1** (CCDC 818997) коричневого цвета и призматического габитуса размерами 0,35×0,25×0,10 мм ($Cu(C_{22}H_{18}N_3O)_2$, $M = 744,33$) моноклинный, пространственная группа $P2_1/c$, при $T = 296$ К: $a = 24,879(3)$, $b = 10,3713(12)$, $c = 29,694(3)$ Å, $\beta = 106,822(3)^\circ$, $V = 7334,1(15)$ Å³, $Z = 8$, $d_{\text{выч}} = 1,348$ г/см³, $F(000) = 3096$, $\mu = 6,43$ мм⁻¹.

Параметры элементарной ячейки и интенсивности 42607 отражений ($R_{\text{int}} = 0,1094$) измерены на дифрактометре Bruker Apex II [15], оборудованном CCD-детектором ($T = 296$ К, MoK_{α} -излучение, графический монохроматор, ω -сканирование, $\theta_{\text{max}} = 26,43^\circ$). Поглощение рентгеновского излучения учтено полуэмпирически ($T_{\text{min}}/T_{\text{max}} = 0,8064/0,9385$) с помощью программы SADABS [16]. Структура определена прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов по F_{hkl}^2 . Атомы водорода помещали

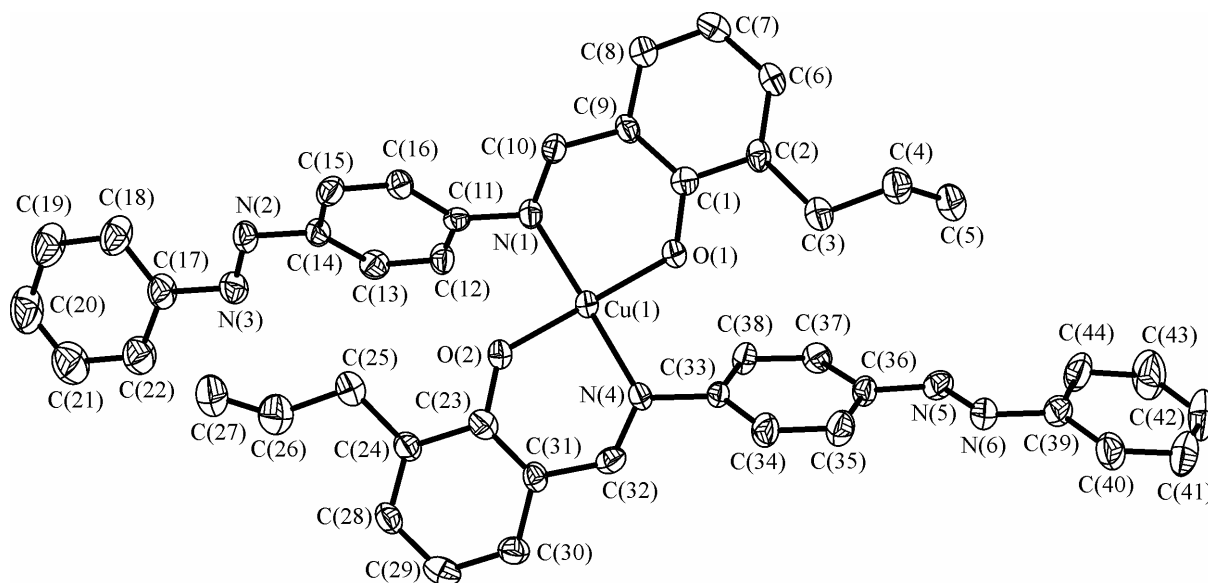


Рис. 1. Строение комплекса **1** (показана только одна независимая молекула, атомы водорода не показаны; эллипсоиды тепловых колебаний приведены с вероятностью 50 %)

в геометрически рассчитанные положения и уточняли с использованием модели наездника ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{эkv}}(\text{C})$ для всех групп). Окончательные факторы расходимости $R_1 = 0,0637$ и $wR_2 = 0,1200$ для 7751 независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$, $R_1 = 0,1535$ и $wR_2 = 0,1653$ для всех 15005 независимых отражений, 955 уточняемых параметров, GOOF = 1,005. Все расчеты проведены с использованием комплекса программ SHELX-97 [17]. Основные длины связей и углы в структуре комплекса **1** приведены в таблице.

Результаты и обсуждение. Взаимодействие азометина HL и ацетата меди(II) приводит к образованию моноядерного комплекса **1** состава CuL_2 .

В кристалле комплекса **1** содержатся две независимые химически идентичных молекулы. Молекулярная структура комплекса **1** представлена на рис. 1. Координационный полиэдр атомов Cu — слабо искаженный квадрат. Координационная сфера атома Cu(1) включает феноксидные атомы кислорода O(1), O(2) и азометинные атомы азота N(1) и N(4) двух находящихся в *транс*-положении анионов азометина HL (для атома Cu(1A) соответственно O(1A), O(2A), N(1A) и N(4A)). Шестичленные хелатные циклы практически плоские (максимальный выход атомов из усредненной плоскости цикла составляет $0,14 \text{ \AA}$). Диэдральный угол между плоскостями N(1)Cu(1)O(1) и N(4)Cu(1)O(2) составляет $28,8^\circ$, между плоскостями N(1A)Cu(1A)O(1A) и N(4A)Cu(1A)O(2A) во второй молекуле — $19,3^\circ$. Плоскости связанных азогрупп фенильных колец молекул лиганда частично не копланарны (диэдральные углы C(13)C(14)C(17)C(22) $46,0$, C(35)C(36)C(39)C(40) $6,9$, C(13A)C(14A)C(17A)C(18A) $16,3$ и C(35A)C(36A)C(39A)C(40A) $16,8^\circ$).

В кристалле между соседними молекулами комплексов наблюдаются π -стекинг-взаимодействия. Кратчайшее расстояние C(2)...C(40A) и угол между плоскостями C(1)C(2)C(6)C(7)C(8)C(9) и C(39A)C(40A)C(41A)C(42A)C(43A)C(44A) равны $3,49 \text{ \AA}$ и $17,5^\circ$ соответственно, при этом присутствует слабое взаимодействие фенильного кольца с атомом азота азогруппы (C(8)...N(6A) $3,63 \text{ \AA}$) (рис. 2, а). Помимо слабого перекрытия параллельных фенильных колец C(17A)C(18A)C(19A)C(20A)C(21A)C(22A) соседних молекул (C(17A)...C(18AA) $3,45 \text{ \AA}$), наблюдается взаимодействие фенильного кольца с азогруппой (C(19A)...N(2AA) $3,24$, C(19A)...N(3A) $3,43 \text{ \AA}$) (см. рис. 2, б).

В молекулах лиганда реализуется *E*-конформация азогруппы; значительно бóльшая устойчивость *E*-конформации была показана в работе [5] с помощью квантово-химических расчетов

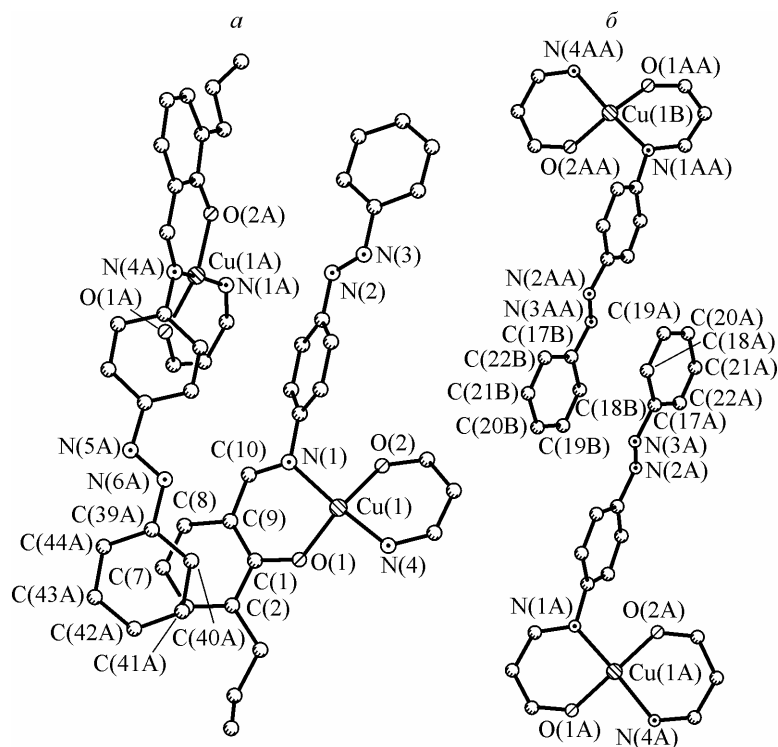


Рис. 2. Фрагмент упаковки молекул комплекса **1**: *a* — взаимное расположение двух независимых молекул, *б* — взаимное расположение соседних молекул в кристалле (атомы водорода не показаны)

методом DFT. Большое расстояние между ионами Cu^{2+} ($\text{Cu}(1)\dots\text{Cu}(1A)$ 8,190 Å) исключает возможность межмолекулярного магнитного обменного взаимодействия, что подтверждается результатами магнетохимического исследования комплекса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" (ГК № 02.740.11.0255).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yager K.G., Barrett C.J. // J. Photochem. Photobiol. A. — 2006. — **182**, N 3. — P. 250.
2. Nishihara H. // Bull. Chem. Soc. Jpn. — 2004. — **77**, N 3. — P. 407.
3. Nishihara H. // Coord. Chem. Rev. — 2005. — **249**, N 13-14. — P. 1468.
4. Kurihara M., Nishihara H. // Coord. Chem. Rev. — 2002. — **226**, N 1-2. — P. 125.
5. Гарновский А.Д., Бурлов А.С., Стариков А.Г. и др. // Координац. химия. — 2010. — **36**, № 7. — С. 483. (англ.: Garnovskii A.D., Burlov A.S., Starikov A.G. et al. // Russ. J. Coord. Chem. — 2010. — **36**, N 7. — P. 479.)
6. Khandar A.A., Nejati K. // Polyhedron. — 2000. — **19**, N 6. — P. 607.
7. Pucci D., Bellusci A., Crispini A. et al. // Inorg. Chim. Acta. — 2004. — **357**, N 2. — P. 495.
8. Gütlich P., Garcia Y., Woike T. // Coord. Chem. Rev. 2001. — **219-221**. — P. 839.
9. Minkin V.I. // Chem. Rev. — 2004. — **104**, N 5. — P. 2751.
10. Бурлов А.С., Николаевский С.А., Богомяков А.С. и др. // Координац. химия. — 2009. — **35**, № 7. — С. 495. (англ.: Burlov A.S., Nikolaevskii S.A., Bogomyakov A.S. et al. // Russ. J. Coord. Chem. — 2010. — **35**, N 7. — P. 486.)
11. Tanaka M. // Bull. Chem. Soc. Jpn. — 1964. — **37**, N 8. — P. 1210.
12. Uhleman E., Dietze F. // Z. Anorg. Allgem. Chem. — 1967. — **353**, N 1. — P. 26.
13. Khandar A.A., Nejati K. // Polyhedron. — 2000. — **19**, N 6. — P. 607.
14. Pardhi A.V., Bansod A.D., Yaul A.R., Aswar A.S. // Координац. химия. — 2010. — **36**, № 4. — С. 298. (англ.: Pardhi A.V., Bansod A.D., Yaul A.R., Aswar A.S. // Russ. J. Coord. Chem. — 2010. — **36**, N 4. — P. 298.)
15. Bruker APEX2 Software Package, Bruker AXS, Madison, 2005.
16. Sheldrick G.M. SADABS, Program for Scanning and Correction of Area Detector Data, Göttingen University, Göttingen, Germany, 2004.
17. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. A. — 2008. — **64**, N 1. — P. 112.