

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.737

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА
НОВОГО ПОЛИМЕРНОГО БИЯДЕРНОГО ХЕЛАТА МЕДИ(II) С ОСНОВАНИЕМ ШИФФА
НА ОСНОВЕ 3-ФОРМИЛПИРОНА И 1,3-ДИАМИНПРОПАНОЛА-2Л.Д. Попов¹, И.Н. Щербаков¹, В.Г. Власенко², С.И. Левченков^{1,3},
В.В. Луков¹, **Г.Г. Александров⁴**¹Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: ldpopov@mail.ru

²НИИ физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия³Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия⁴Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

Статья поступила 23 ноября 2016 г.

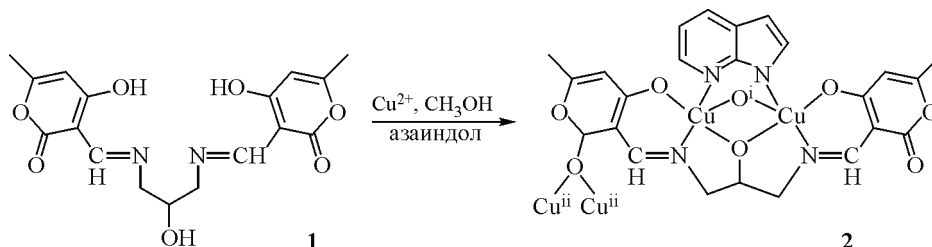
С доработки — 11 января 2017 г.

Синтезирован полимерный биядерный комплекс меди(II) с основанием Шиффа на основе 3-формил-4-гидрокси-6-метилпирона и 1,3-диаминопропанола-2. Кристаллическое строение комплекса установлено методом РСА (CCDC № 1518681). Изучены магнитные свойства комплекса; показано, что между ионами меди(II) имеет место ферромагнитное обменное взаимодействие.

DOI: 10.26902/JSC20170830

Ключевые слова: хелат меди(II), основание Шиффа, рентгеноструктурный анализ, магнитные свойства.

Производные пирона представляют интерес в первую очередь как соединения, обладающие разнообразной биологической активностью [1, 2]. Кроме того, многие такие соединения проявляют выраженные фотохимические свойства [3–5]. С другой стороны основания Шиффа на основе 1,3-диаминопропанола-2 интересны для координационной химии, так как они зачастую образуют биядерные металлокомплексы с различными магнитными свойствами [6–10]. В биядерных комплексах меди(II) с такими лигандами, содержащими гетероциклические мостики, может иметь место как антиферромагнитное, так и ферромагнитное обменное взаимодействие [3, 11–13]. В настоящем сообщении описаны структура и магнитные свойства полимерного азаиндолатно-мостикового биядерного комплекса меди(II) с бис-азометином — продуктом конденсации 3-формил-4-гидрокси-6-метилпирона и 1,3-диаминопропанола-2.



Экспериментальная часть. Комплекс **2** получен по методике: к суспензии бис-азометина **1** (0,001 моль) в 10 мл этанола при нагревании и перемешивании добавляли раствор гексагидрата

перхлората меди (0,002 моль) и через 10 мин раствор 0,001 моль азаиндола в 5 мл этанола. Смесь перемешивали в течение 10 мин и добавляли 0,002 моль триэтиламина. Смесь кипятили в течение 4 ч. После охлаждения реакционной смеси в течение 5 ч образовывались синие кристаллы.

Найдено, %: С 48,1, Н 3,40, N 9,60, Cu 21,4. Для $C_{24}H_{20}Cu_2N_4O_7$ вычислено, %: С 47,8, Н 3,34, N 9,28, Cu 21,1. ИК спектр (cm^{-1}): 3190, 1689, 1667, 1651, 1621, 1598, 1326, 1274, 1249, 1063, 994, 843, 774, 737, 551. Магнитный момент $\mu_{эфф}$ 2,03 М.Б. (298 К), 2,04 М.Б. (77,4 К).

Удельную магнитную восприимчивость в твердой фазе определяли относительным методом Фарадея в интервале температур 77,4—300 К, в качестве эталона для калибровки использовали $Hg[Co(CNS)_4]$.

РСА комплекса меди(II) **2** выполнен на дифрактометре Bruker APEX2, оборудованном CCD детектором и источником монохроматического излучения (MoK_{α} , $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор, ω/θ -сканирование в интервале $2,4 \leq 2\theta \leq 23,1^\circ$) с использованием стандартной процедуры CrysAlisPro [14]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена в полноматричном анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода в комплексе **2** локализованы из разностных синтезов электронной плотности и уточнены в изотопном приближении. Все расчеты проведены с использованием пакета программ SHELXS-97 [15]. Полный набор рентгеноструктурных данных депонирован в Кембриджском банке структурных данных CCDC (№ 1518681; deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Основные кристаллографические данные: размер кристалла $0,15 \times 0,12 \times 0,05 \text{ мм}$, $C_{24}H_{20}Cu_2N_4O_7$, $M_r = 603,52$, моноклинный, пр. гр. $P2_1/c$, $a = 17,1704(13)$, $b = 7,4375(6)$, $c = 17,3753(13) \text{ \AA}$, $\beta = 90,302(2)^\circ$, $V = 2218,9(3) \text{ \AA}^3$ при $T = 173 \text{ К}$, $Z = 4$, $\rho_{выч} = 1,807 \text{ г/см}^3$, $F(000) = 1224$, $\mu = 1,98 \text{ мм}^{-1}$, $-20 \leq h \leq 21$, $-9 \leq k \leq 9$, $-21 \leq l \leq 22$, отношение измеренных и независимых отражений $19098 / 4694$ ($R_{int} = 0,066$), из них наблюдаемых 3219 с $I_{hkl} > 2\sigma(I)$, окончательные показатели недостоверности по наблюдаемым отражениям $R_F = 0,057$ [$F^2 > 2\sigma(F^2)$], $wR(F^2) = 0,164$, весовое уточнение по F^2 проводили по формуле $w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (0,091P)^2 + 0,940P]$, где $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$ при 334 уточняемых параметрах; $S = 1,00$; остаточная электронная плотность $\Delta\rho_{max} = 0,92 \text{ e/\AA}^3$, $\Delta\rho_{min} = 0,96 \text{ e/\AA}^3$.

Обсуждение результатов. Молекулярная структура комплекса **2** представлена на рис. 1. Избранные длины связей и углы в комплексе **2** приведены в таблице. Трижды депротонированный остаток бис-азометина выступает в качестве гексадентатно-мостикового лиганда, координируя два иона меди через азометиновые атомы N(1) и N(2), гидроксильные атомы O(3) и O(5) и алкоксидный мостиковый атом O(4). Азаиндолат-ион, координированный через атомы азота

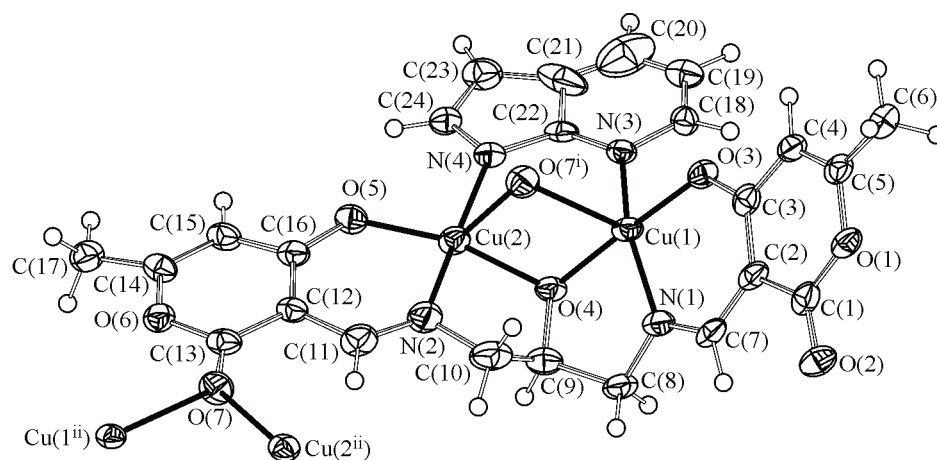


Рис. 1. Строение комплекса **2** в представлении атомов эллипсоидами атомных смещений с 50%-ой вероятностью

Длины связей (Å) и углы (град.) в комплексе **2**

Cu1—O3	1,936(4)	Cu1—O4—Cu2	113,33(18)	N2—Cu2—O4	84,83(19)
Cu1—O4	1,953(4)	O3—Cu1—O4	176,13(15)	N2—Cu2—O5	90,57(19)
Cu1—N1	1,939(4)	N1—Cu1—O4	84,62(17)	O4—Cu2—O5	161,65(17)
Cu1—N3	1,962(4)	O3—Cu1—N3	91,53(17)	N2—Cu2—N4	172,0(2)
Cu2—O4	1,942(4)	N1—Cu1—N3	156,37(18)	O4—Cu2—N4	94,37(17)
Cu2—O5	1,949(4)	O4—Cu1—N3	92,15(17)	O5—Cu2—N4	92,57(17)
Cu2—N2	1,928(5)	N2—Cu1—O8	90,24(6)	N2—Cu2—O4	84,83(19)
Cu2—N4	1,956(4)	O3—Cu1—N1	92,46(18)	N2—Cu2—O5	90,57(19)

N(3) и N(4) к атомам Cu(1) и Cu(2) соответственно, является экзогенным 1,3-N,N'-мостиком. Кроме того, к обоим атомам меди координирован атом O(7ⁱ) пиринового фрагмента соседней молекулы (ⁱ 1-x, 1/2+y, 3/2-z), в результате чего их координационный полиэдр может быть описан как сильно искаженная квадратная пирамида (4+1). Длины связей Cu(1)—O(7ⁱ) и Cu(2)—O(7ⁱ) существенно различаются (2,525(4) и 2,852(4) Å соответственно).

Шестичленные металлхелатные циклы Cu(1)N(1)C(7)C(2)C(3)O(3) и Cu(2)N(2)C(11)C(12)C(16)O(5) в комплексе **2** практически плоские; отклонения атомов от среднеквадратичной плоскости не превышают 0,0275(7) и 0,0134(7) Å соответственно. Пятичленные металлхелатные циклы Cu(1)N(1)C(8)C(9)O(4) и Cu(2)N(2)C(10)C(9)O(4) имеют конформацию *твист* относительно связей C(8)—C(9) и C(9)—C(10), причем метиленовые атомы C(8) и C(10) находятся по разные стороны общей для обоих циклов связи C(9)—O(4) и реализуется "искаженная", или δλ [16] конформация биядерного комплекса. В результате молекула комплекса **2** имеет общий "искаженный" (*roof-shaped*) вид; величина двугранного угла θ между плоскостями Cu(1)O(4)C(9) и Cu(2)O(4)C(9), которая обычно используется в качестве количественной меры такового искажения, равна 53,5(5)°. Алкоксидный мостиковый атом O(1) сильно пирамидализирован; сумма валентных углов при нем составляет 334,7(5)°; величина валентного угла Cu(1)O(1)Cu(2) — 113,3(2)°.

В результате того, что атом O(7) одного из пириновых фрагментов *бис*-азометина каждой биядерной молекулы комплекса координирован к атомам Cu(1ⁱⁱ) и Cu(2ⁱⁱ) еще одной молекулы (ⁱⁱ 1-x, -1/2+y, 3/2-z), в монокристалле комплекса формируются бесконечные зигзагообразные цепи биядерных молекул, вытянутые вдоль кристаллографической оси *b* (рис. 2).

Изучение магнитных свойств комплекса **2** показало, что между ионами меди(II) реализуется ферромагнитное обменное взаимодействие. Наилучшее согласие теории и эксперимента достигается при следующих параметрах модели: $2J = 184 \text{ см}^{-1}$, $zJ' = -7,5 \text{ см}^{-1}$, $g = 2,20$, $f = 0,003$ (среднеквадратичная ошибка $R = 0,049$) [17].

Магнитные свойства комплекса **2** хорошо согласуются с его структурными параметрами. Практически во всех описанных в литературе комплексах на основе N,N'-*бис*-(салицилиден)1,3-диаминопропанола-2 и его аналогов с экзогенными 1,3-N,N'-мостиками имеет место достаточно сильный ферромагнитный обмен, причем все они имеют "искаженную" (δλ) конформацию

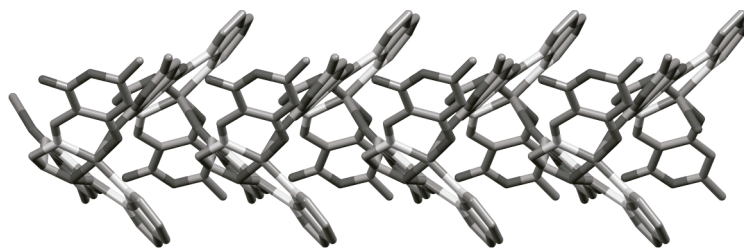


Рис. 2. Бесконечные зигзагообразные цепи биядерных молекул в монокристалле комплекса **2** (вид вдоль кристаллографической оси *a*)

биядерного фрагмента, которая стабилизирована в результате мостиковой координации молекулы растворителя (ДМФА или ДМСО) [18—21]. В комплексе **2** аналогичную роль играет атом O(7^i) пирилового фрагмента соседней молекулы комплекса. В случае, если в подобных комплексах реализуется "симметричная" ($\lambda\lambda$) конформация биядерного фрагмента, магнитный обмен между ионами меди(II) является антиферромагнитным [21].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 14-03-00788).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gaspar A., Matos M.J., Garrido J. et al. // Chem. Rev. – 2014. – **114**. – P. 4960 – 4992.
2. Keri R.S., Budagumpi S., Pai R.K. et al. // Eur. J. Med. Chem. – 2014. – **78**. – P. 340 – 374.
3. Sytnik A., Gormin D., Kasha M. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. – 1994. – **91**, N 25. – P. 11968 – 11972.
4. Estiú G., Rama J., Pereira A. et al. // J. Mol. Struct. (TEOCHEM.) – 1999. – **487**. – P. 221 – 230.
5. Swinney T.C., Kelley D.F. // J. Chem. Phys. – 1993. – **99**. – P. 211 – 221.
6. Коган В.А., Луков В.В., Щербачков И.Н. // Коорд. химия. – 2010. – **36**. – С. 403 – 432. (Kogan V.A., Lukov V.V., Shcherbakov I.N. // Russ. J. Coord. Chem. – 2010. – **36**. – P. 401 – 429.)
7. Луков В.В., Коган В.А., Левченков С.И. и др. // Коорд. химия. – 2015. – **41**. – С. 3 – 18. (Lukov V.V., Kogan V.A., Levchenkov S.I. // Russ. J. Coord. Chem. – 2015. – **41**. – P. 1 – 15.)
8. Левченков С.И., Щербачков И.Н., Попов Л.Д. и др. // Журн. структур. химия. – 2015. – **56**. – С. 120 – 127 (Levchenkov S.I., Shcherbakov I.N., Popov L.D. et al. // J. Struct. Chem. – 2015. – **56**, N 1. – P. 113 – 120.)
9. Бурлов А.С., Николаевский С.А., Богомяков А.С. и др. // Коорд. химия. – 2009. – **35**. – С. 495 – 500. (Burllov A.S., Nikolaevskii S.A., Bogomyakov A.S. et al. // Russ. J. Coord. Chem. – 2009. – **35**, N 7. – P. 486 – 491.)
10. Бурлов А.С., Икорский В.Н., Николаевский С.А. и др. // Журн. неорган. химия. – 2008. – **53**. – С. 1677 – 1683. (Burllov A.S., Ikorskii V.N., Nikolaevskii S.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. – 2008. – **53**, N 10. – P. 1566 – 1572.)
11. Nishida Y., Masumoto M., Mori Y. // Z. Naturforsch. B. – 1989. – **44**, N 10. – P. 307 – 311.
12. Chou Y-C., Huang S-F., Koner R. et al. // Inorg. Chem. – 2004. – **43**, N 9. – P. 2759 – 2761.
13. Lai T-C., Chen W-H., Lee C-J. et al. // J. Mol. Struct. – 2009. – **935**. – P. 97 – 101.
14. CrysAlisPro. Version 1.171.36.32. Agilent Technologies (release 02-08-2013).
15. Sheldrick G.M. Program for the Refinement of Crystal Structure. – Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 1997.
16. Kawata T., Ohba S., Nishida Y., Tokii T. // Acta Crystallogr. C. – 1993. – **49**, N 12. – P. 2070 – 2072.
17. Kahn O. Molecular magnetism. – New York: VCH Publishers, 1993.
18. Shcherbakov I.N., Levchenkov S.I., Tupolova Yu.P., et al. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2013. – **2013**, N 28. – P. 5033 – 5043.
19. Левченков С.И., Щербачков И.Н., Попов Л.Д. и др. // Коорд. химия. – 2014. – **40**, № 8. – С. 451. (Levchenkov S.I., Shcherbakov I.N., Popov L.D. et al. // Russ. J. Coord. Chem. – 2014. – **40**, N 8. – P. 523 – 530.)
20. Попов Л.Д., Левченков С.И., Щербачков И.Н. et al. // Inorg. Chem. Commun. – 2012. – **17**. – P. 1 – 4.
21. Щербачков И.Н., Левченков С.И., Попов Л.Д. и др. // Коорд. химия. – 2015. – **41**, № 2. – С. 67. (Shcherbakov I.N., Levchenkov S.I., Popov L.D. et al. // Russ. J. Coord. Chem. – 2015. – **41**, N 2. – P. 69 – 75.)