

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.737

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА (N,N'-бис[ХРОМЕН-2,4-ДИОН]-3-{2'-ГИДРОКСИПРОПИЛЕНДИАМИН-N,N',O,O'})ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД)МЕДЬ(II)

Л. Д. Попов<sup>1</sup>, И. Н. Щербakov<sup>1</sup>, В. Г. Власенко<sup>2</sup>,  
С. И. Левченков<sup>1,3</sup>, **Г. Г. Александров<sup>4</sup>**<sup>1</sup>Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: ldpopov@mail.ru

<sup>2</sup>НИИ физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия<sup>3</sup>Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия<sup>4</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

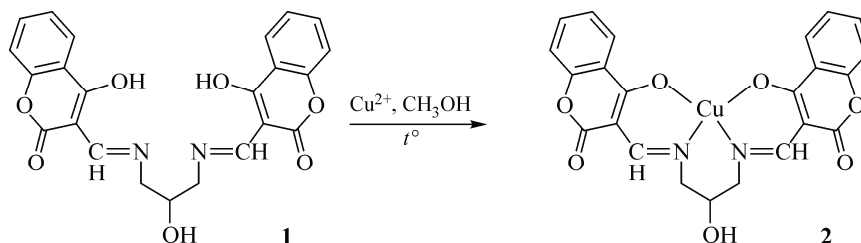
Статья поступила 14 октября 2016 г.

Синтезирован сольватный комплекс N,N'-бис[хромен-2,4-дион]-3-{2'-гидроксипропилендиамин-N,N',O,O'}-медь(II) с диметилсульфоксидом. Кристаллическое и молекулярное строение комплекса установлено методом рентгеновской дифракции. Координационный полиэдр атома меди представляет собой квадратную пирамиду, основание которой образовано двумя атомами кислорода и двумя атомами азота лиганда, а вершина состоит из атома кислорода координированной молекулы ДМСО.

DOI: 10.26902/JSC20170722

**Ключевые слова:** комплекс меди(II), основание Шиффа, рентгеноструктурный анализ.

Тетраденатные азометиновые соединения (основания Шиффа) на основе 1,3-диаминопропанола-2 представляют интерес для синтеза би- и полиядерных металлокомплексов, в которых осуществляются различные виды обменных взаимодействий между парамагнитными ионами. Также такие лигандные системы позволяют получать и моноядерные координационные соединения, которые могут быть использованы в качестве строительных блоков для образования гетеротрехъядерных архитектур с интересными магнитными свойствами [1—6]. Ранее нами были синтезированы биядерные комплексы меди на основе азометинов 1,3-диаминопропанола-2 (**1**) [7—12]. С целью получения гетеротрехъядерных металлохелатов и последующего изучения их магнитных свойств нами синтезирован исходный моноядерный комплекс меди(II) типа **2**.



**Экспериментальная часть.** Комплекс **2** получен по методике: к кипящей суспензии бисазометина **1** (0,001 М) в 20 мл метанола добавляли метанольный раствор гексагидрата перхлората меди(II).

Кристаллографические данные и условия эксперимента для комплекса **2**

Брутто-формула	C <sub>25</sub> H <sub>22</sub> CuN <sub>2</sub> O <sub>8</sub> S
Молекулярный вес, <i>M<sub>r</sub></i>	574,06
Температура, К	173
Длина волны MoK <sub>α</sub> , Å	0,71073
Простр. группа	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>Z</i>	4
Параметры ячейки <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	9,4678(6), 31,3278(19), 8,2737(5)
β, град.	106,764(1)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	2349,7(3)
Плотность (расчет) <i>d<sub>x</sub></i> , г/см <sup>3</sup>	1,623
Коэфф. поглощения, мм <sup>-1</sup>	1,08
<i>F</i> (000)	1180
Размер кристалла, мм	0,43×0,25×0,10
Число измерен. / независ. отражений	17181 / 6240
Число набл. отражений с <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	5399
Диапазон <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -42 ≤ <i>k</i> ≤ 39, -11 ≤ <i>l</i> ≤ 11
Область θ, град.	1,3—29,1
Результаты уточнения	
Весовое уточнение по <i>F</i> <sup>2</sup>	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0928P)^2]$ , где $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Количество уточн. параметров	349
<i>R</i> -фактор [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )]	0,037
<i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ) / <i>R</i> <sub>int</sub>	0,125 / 0,028
Остат. электр. плотность Δρ <sub>max</sub> / Δρ <sub>min</sub> , е/Å <sup>3</sup>	0,46 / 0,56
<i>S</i> -фактор по <i>F</i> <sup>2</sup>	1,00

рата меди (0,001 М) и кипятили до растворения. Затем в полученный раствор добавляли раствор триэтиламина в метаноле (0,002 М). Смесь кипятили в течение 6 ч. Выпавший осадок отделяли, промывали дважды кипящим метанолом и высушивали в вакууме при 110 °С. Состав комплекса **2** отвечает общей формуле ML. Аналогичный комплекс был получен исходя из ацетата меди(II) моногидрата в метаноле. Найдено, %: С 56,1, Н 3,6, N 5,2, Cu 12,5. Для C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>CuN<sub>2</sub>O<sub>7</sub> вычислено, %: С 55,7, Н 3,23, N 5,65, Cu 12,81. ИК спектр, см<sup>-1</sup>: 3418 (ν OH), 1721 (ν C = O), 1626 (ν C = N). Магнитный момент μ<sub>эфф</sub> = 1,76 М.Б.

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)<sub>4</sub>].

При медленной кристаллизации из раствора ДМСО был получен монокристаллический образец сольвата комплекса **2**. PCA комплекса выполнен на дифрактометре Agilent Technologies Xcalibur E, оборудованном CCD-детектором и источником монохроматического излучения (MoK<sub>α</sub>, λ = 0,71073 Å, графитовый монохроматор), с использованием стандартной процедуры CrysAlisPro [13]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена в полноматричном анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода в комплексе локализованы из разностных синтезов электронной плотности и уточнены в изотропном приближении. Основные кристаллографические данные для комплекса меди(II) и параметры уточнения представлены в табл. 1. Все расчеты проведены с использованием пакета программ SHELXS-97 [14]. Полный набор рентгеноструктурных данных депонирован в Кембриджском банке структурных данных CCDC (№ 1509415, deposit@ccdc.cam.ac.uk).

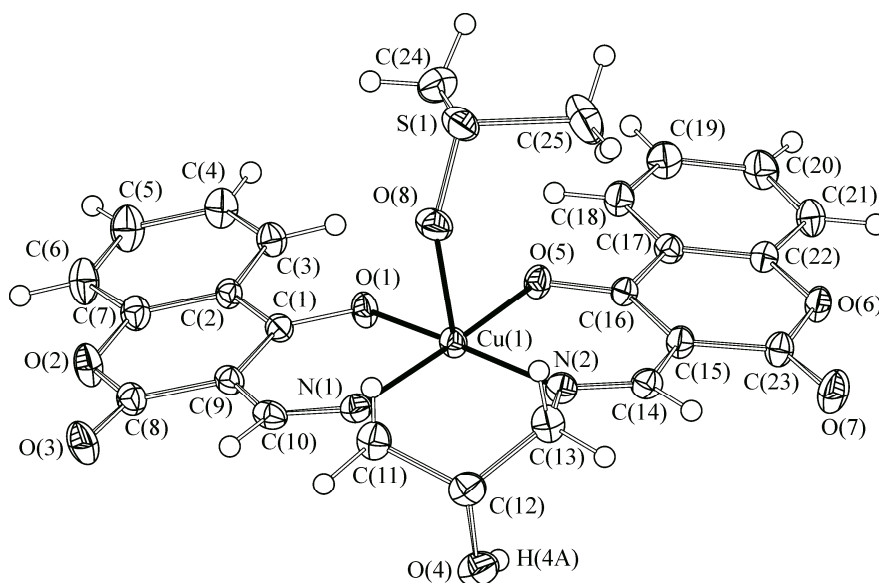


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса **2** (эллипсоиды тепловых колебаний приведены для вероятности 50 %)

Т а б л и ц а 2

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

Cu1—O1	1,9488(14)	O1—Cu1—O5	80,65(6)	N1—Cu1—N2	97,29(7)
Cu1—O5	1,9645(13)	O1—Cu1—N1	90,76(6)	O1—Cu1—O8	100,88(6)
Cu1—N1	1,9878(16)	O5—Cu1—N1	170,49(6)	O5—Cu1—O8	98,51(6)
Cu1—N2	1,9963(17)	O1—Cu1—N2	166,61(7)	N1—Cu1—O8	87,07(6)
Cu1—O8	2,2587(14)	O5—Cu1—N2	90,41(6)	N2—Cu1—O8	90,24(6)
				S1—O8—Cu1	132,73(9)

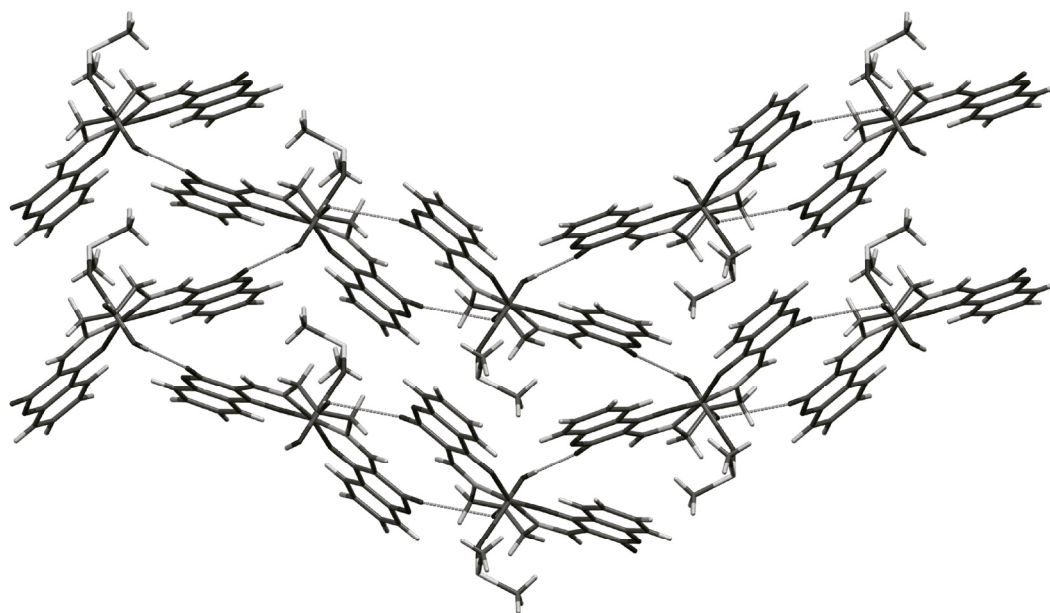


Рис. 2. Бесконечные цепи молекул в монокристалле комплекса **2**

**Обсуждение результатов.** Координационный полиэдр атома меди(II) в молекуле представляет собой квадратную пирамиду, основание которой образовано двумя атомами кислорода O(1) и O(5) и двумя атомами азота N(1) и N(2) лиганда, а вершина состоит из атома кислорода O(8) координированной молекулы ДМСО (рис. 1). Атом меди выходит из плоскости основания пирамиды на 0,16 Å в сторону атома O(8). Избранные длины связей и углы координационного полиэдра комплекса приведены в табл. 2. Средние длины связей Cu...O(1),(O5) несколько меньше расстояний Cu...N(1),(N2) на величину около 0,035 Å. Расстояние Cu(1)...O(8) значительно длиннее остальных в ближайшей координационной сфере меди — 2,2587(14) Å. Атом O(4) (ОН-группы) в шестичленном металлоцикле, образованном координацией гидроксипропилендиамин (см. рис. 1), разупорядочен и занимает две эквивалентные позиции с заселенностями 0,85 (псевдоаксиальная) и 0,15 (псевдоэкваториальная). Диэдральный угол между средними плоскостями хромен-2,4-дионовых фрагментов составляет 20,6°.

Атомы водорода H(4A) образуют с атомом азота O(7)<sup>i</sup> соседней молекулы комплекса межмолекулярную водородную связь (O(4)—H(4A) 0,84(3) Å, H(4A)⋯O(7)<sup>i</sup> 1,96(2) Å, O(4)⋯O(7)<sup>i</sup> 2,755(2) Å, O(4)H(4A)O(7)<sup>i</sup> 157(3)°; операция симметрии  $i = x, -y+1/2, z-1/2$ ), что приводит к формированию бесконечных цепей молекул, вытянутых вдоль кристаллографической оси *b* (рис. 2).

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nazir H., Arid C., Svoboda I., Düzgün E. et al. // Main Group Met. Chem. – 2001. – **24**, N 5. – P. 313 – 314.
2. Kavlakoglu E., Elmali A., Elerman Y. et al. // Z. Naturforsch. – 2001. – **56B**. – P. 43 – 48.
3. Dhara K., Roy P., Ratha J. et al. // Polyhedron. – 2007. – **26**. – P. 4509 – 4517.
4. Dieng M., Thiam I., Gaye M. et al. // Acta Chim. Slov. – 2006. – **53**. – P. 417 – 423.
5. Atakol O., Nazir H., Durmus Z. et al. // Anal. Sci. – 2002. – **18**, N 4. – P. 493 – 494.
6. Lan Y., Novitchi G., Clerac R. et al. // Dalton Trans. – 2009. – P. 1721 – 1727.
7. Щербakov И.Н., Левченков С.И., Попов Л.Д. и др. // Координац. химия. – 2015. – **41**. – С. 67 – 74. [Shcherbakov I.N., Levchenkov S.I., Popov L.D. et al. // Russ. J. Coord. Chem. – 2015. – **41**. – P. 69 – 75.]
8. Popov L.D., Levchenkov S.I., Shcherbakov I.N. et al. // Inorg. Chem. Comm. – 2012. – **17**. – P. 1 – 4.
9. Shcherbakov I.N., Levchenkov S.I., Tupolova Y.P. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2013. – **28**. – P. 5033 – 5043.
10. Ураев А.И., Попов Л.Д., Левченков С.И. и др. // Координац. химия. – 2014. – **40**. – С. 515 – 522. [Uraev A.I., Popov L.D., Levchenkov S.I. et al. // Russ. J. Coord. Chem. – 2014. – **40**, N 9. – P. 599 – 606.]
11. Popov L.D., Tupolova Y.P., Lukov V.V. et al. // Inorg. Chem. Acta. – 2009. – **362**. – P. 1673 – 1680.
12. Левченков С.И., Щербakov И.Н., Попов Л.Д. и др. // Журн. структур. химии. – 2015. – **56**, N 1. – С. 120 – 127. [Levchenkov S.I., Shcherbakov I.N., Popov L.D. et al. // J. Struct. Chem. – 2015. – **56**, N 1. – P. 113 – 120.]
13. CrysAlisPro. Version 1.171.36.32. Agilent Technologies (release 02-08-2013).
14. Sheldrick G.M. Program for the Refinement of Crystal Structure. – Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 1997.