

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.736:546.561

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА МЕДИ(II)  
С 3-(2-ГИДРОКСИ-3-СУЛЬФО-5-НИТРОФЕНИЛАЗО)-ПЕНТАДИОНОМ 2,4А.М. Магеррамов, Р.А. Алиева, Г.Г. Назарова, Ф.Н. Бахманова,  
Р.К. Аскеров, Ф.М. Чырагов

Бакинский государственный университет, Азербайджан

E-mail: fidan\_chem@rambler.ru

Статья поступила 30 июня 2015 г.

Синтезирован новый комплекс меди(II) с 3-(2-гидрокси-3-сульфо-5-нитрофенилазо)-пентадионом 2,4 (HL) и проведен его PCA. Кристаллы моноклинные:  $a = 7,7563(4)$ ,  $b = 24,0157(12)$ ,  $c = 24,6353(13)$  Å,  $\beta = 91,9490(10)^\circ$ ,  $V = 4586,2(4)$  Å<sup>3</sup>, пр. гр.  $P2_1/c$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{выч}} = 1,713$  г/см<sup>3</sup>,  $R = 0,0695$ . Окружение атома меди сформировано тремя атомами кислорода, атомом азота тетраденатного лиганда и атомом кислорода молекулы воды.

DOI: 10.15372/JSC20160429

**Ключевые слова:** комплекс, медь, монокристалл,  $\beta$ -дикетоны.

В литературе известно относительно небольшое число  $\beta$ -дикетонных комплексов меди(II). В [1] указано около 45 теоретически возможных комплексов с заместителями в лигандах ( $R = \text{CH}_3, \text{CF}_3, \text{C}(\text{CH}_3)_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ). К настоящему времени для некоторых комплексов расшифрованы кристаллические структуры, все они оказались мономерными [2]. Синтезированы и изучены некоторые физико-химические свойства комплексов Cu(II), Fe(III), Cr(III) и т.д. [3–5].

В настоящей работе описан метод синтеза и проведено PCA комплекса меди(II) с 3-(2-гидрокси-3-сульфо-5-нитрофенилазо)-пентадионом 2,4 (HL).

**Синтез соединения I.** К раствору 0,625 г (0,0025 моль)  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в 10 мл воды добавляли небольшими порциями при перемешивании водный раствор 1,725 г (0,005 моль) HL. Полученный раствор синего цвета выдерживали на воздухе при комнатной температуре до начала выпадения осадка, отфильтровывали и оставляли для кристаллизации при комнатной температуре. Через 5 суток из маточного раствора выделились игольчатые монокристаллы, которые отфильтровывали и сушили при комнатной температуре. Соединение нерастворимо в воде.

**Экспериментальная часть. PCA.** Для изучения комплексообразования I из раствора выделены красноватые кристаллы, пригодные для PCA. Исследование монокристалла проведено на автоматическом дифрактометре Bruker SMART APEX II CCD ( $\text{MoK}_\alpha$ -излучение,  $\lambda = 0,71073$  Å, графитовый монохроматор,  $\varphi$ - и  $\omega$ -сканирование). В расчетах по комплексу программ SHELXTL [6] использовано 11418 независимых отражений. Детали эксперимента и некоторые кристаллографические характеристики приведены в табл. 1. Дополнительные кристаллографические данные доступны из Кембриджского центра кристаллографических данных под номером 766590.

Структура решена прямым методом и уточнена в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены в модели наездника. Окончательные значения  $R1 = 0,0695$ ,  $wR2 = 0,1048$  для всех 11418 отражений;  $R1 =$

Т а б л и ц а 1

## Кристаллографические данные I

Эмпирическая формула	$C_{22}H_{20}Cu_2N_6O_{18}S_2$
Молекулярный вес	848
Температура, К	296(2)
Длина волны, Å	0,71073
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/c$
Параметры ячейки: $a, b, c, \text{Å}$ ; $\beta$ , град.	7,7563(4), 24,0157(12), 24,6353(13); 91,9490(10)
$V, \text{Å}^3$	4586,2(4)
$Z$	2
$\rho_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	1,713
Коэффициент поглощения, $\text{мм}^{-1}$	1,344
Диапазон $\theta$ , град.	1,70—28,32
$F(000)$	2434
Пределы $h, k, l$	$-10 \leq h \leq 10, -31 \leq k \leq 32, -32 \leq l \leq 32$
Размер кристалла, мм	0,30×0,27×0,20
$R$ -фактор ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R1 = 0,0427, wR2 = 0,0946$
$R$ -фактор (по всем $hkl$ )	$R1 = 0,0695, wR2 = 0,1048$
GOOF для $F^2$	1,061

Т а б л и ц а 2

## Основные межатомные расстояния и валентные углы в структуре I

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Cu(1)—N(1)	1,908(2)	S(1)—O(1)	1,463(2)	O(5)—C(10)	1,230(3)	C(1)—C(6)	1,421(4)
Cu(1)—O(5)	1,925(2)	S(1)—C(1)	1,769(3)	N(1)—N(2)	1,276(3)	C(2)—C(3)	1,387(4)
Cu(1)—O(6)	1,9370(18)	O(4)—C(8)	1,226(4)	N(2)—C(7)	1,358(3)	C(3)—C(4)	1,374(4)
Cu(1)—O(7)	1,957(2)	O(9)—N(3)	1,254(4)	N(1)—C(5)	1,415(3)	C(1)—C(2)	1,391(4)
S(1)—O(2)	1,434(2)	O(6)—C(6)	1,296(3)	N(3)—C(3)	1,446(3)	C(5)—C(6)	1,425(4)
S(1)—O(3)	1,4563(19)	O(8)—N(3)	1,231(3)				

$= 0,0427, wR2 = 0,0946$  для 4380 отражений с  $I > 2\sigma(I)$ . Основные межатомные расстояния представлены в табл. 2. В результате PCA установлено, что комплекс имеет структурную формулу  $C_{66}H_{98}Cu_5N_{14}O_{52}S_4$ .

**Описание структуры молекулы.** Структурная единица кристалла I — комплексная молекула  $C_{22}H_{20}Cu_2N_6O_{18}S_2$ . Окружение атома меди сформировано тремя атомами кислорода и одним атомом азота 3-(2-гидрокси-3-сульфо-5-нитрофенилазо)-пентадиона 2,4, которые образуют слегка искаженный квадрат, а также атомом кислорода молекулы воды в аксиальной позиции (рис. 1). Таким образом, координационный полиэдр атома меди — вытянутая квадратная пирамида (4+1).

Отклонение атома меди от экваториальной плоскости атомов N(1), O(5), O(6), O(7) ( $A$ ) составляет 0,129 Å, атома O(1A) от этой плоскости равно 2,399 Å. Угол между нормалью к средней плоскости  $A$  и связью Cu(1)—O(1A) составляет 3°.

За счет кислорода сульфо-группы молекула выстраивается в виде стопок, формируя молекулярный катен в направлении оси  $a$  (рис. 2).

Таким образом, методом PCA установлено, что в результате синтеза, направленного на получение комплекса меди с 3-(2-гидрокси-3-сульфо-5-нитрофенилазо)-пентадионом 2,4, образовался хелатный комплекс.

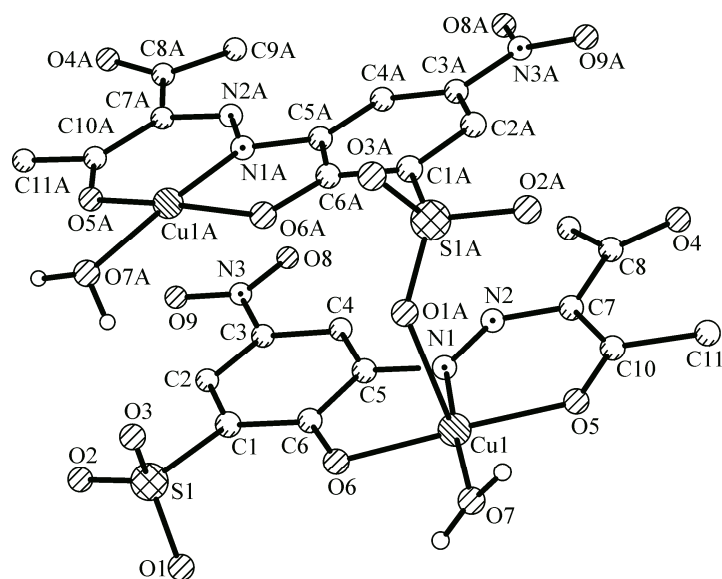


Рис. 1. Строение молекулы I и нумерация атомов

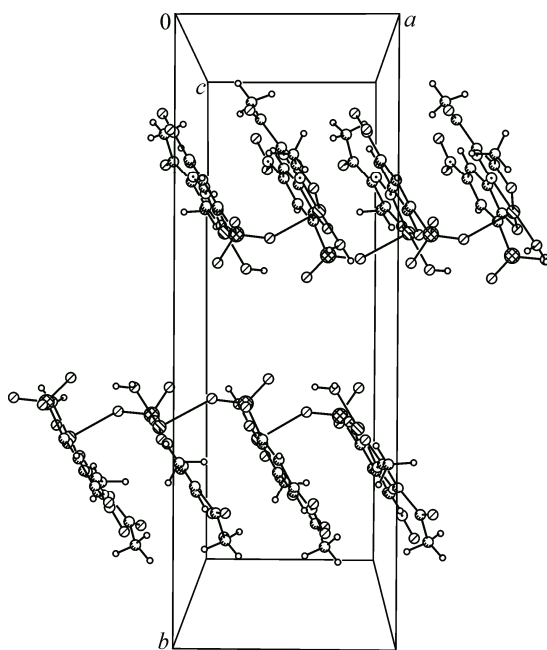


Рис. 2. Упаковка молекул в проекции оси *a*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стабников П.А., Байдина И.А., Карденов К.В. и др. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. – 1989. – № 5. – С. 21.
2. Громилов С.А., Байдина И.А. // Журн. структур. химии. – 2004. – 45, № 6. – С. 1076.
3. Чырагов Ф.М., Аскеров Г.А., Гамбаров Д.Г. // Журн. неорган. химии. – 1991. – 36, № 11. – С. 2807.
4. Байдина И.А., Крисюк В.В., Стабников П.А. // Журн. структур. химии. 2006. – 47, № 6. – С. 1123.
5. Миминошвили Э.Б., Миминошвили К.Э., Адеишвили Г.П. // Журн. структур. химии. – 2006. – 47, № 1. – С. 95.
6. Sheldrick G.M. // SHELXTL, v. 6.12, Structure Determination Software Suite, Bruker AXS. – Madison, Wisconsin, USA, 2001.