

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.49:546.814.131:547.288.3

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСА ОЛОВА(IV)
С 1-[(2-ГИДРОКСИ-1-НАФТИЛ)МЕТИЛЕНГИДРАЗИНО]КАРБОНИЛМЕТИЛ-7-БРОМ-5-ФЕНИЛ-
1,2-ДИГИДРО-3H-1,4-БЕНЗДИАЗЕПИН-2-ОНОМГ.В. Яловский¹, И.И. Сейфуллина¹, В.И. Павловский²,
С.А. Андронати², В.Х. Кравцов³¹Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, Украина

E-mail: lborn@ukr.net

²Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, Одесса, Украина³Институт прикладной физики АН Молдовы, Кишинев, Молдова

Статья поступила 13 января 2016 г.

Методом темплатного синтеза взаимодействием 1-гидразинокарбонилметил-7-бром-5-фенил-1,2-дигидро-3H-1,4-бенздиазепин-2-она (гидазепам—HНy) (**1**) с 2-гидрокси-1-нафталальдегидом (HNf) (**2**) и тетрахлоридом олова (**3**) в растворе пропан-2-ола впервые получено координационное соединение олова(IV) с 1-[(2-гидрокси-1-нафтил)метиленгидразино]карбонилметил-7-бром-5-фенил-1,2-дигидро-3H-1,4-бенздиазепин-2-оном (H₂HyNf) (**4**) — продуктом конденсации **1** и **2**. Состав комплекса [Sn(HHyNf)Cl₃] (**5**) и строение подтверждены набором физико-химических методов анализа. Методом РСА установлена его молекулярная структура. Координационный полиэдр атома олова — октаэдр, сформированный тремя атомами хлора, азотинитридным атомом азота и двумя атомами кислорода карбонильной и депротонированной гидроксигруппы лиганда.

DOI: 10.15372/JSC20160827

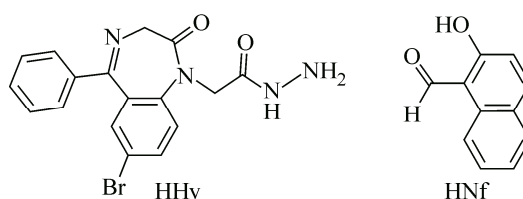
Ключевые слова: синтез, тетрахлорид олова, 1-гидразинокарбонилметил-7-бром-5-фенил-1,2-дигидро-3H-1,4-бенздиазепин-2-он, гидазепам, 2-гидрокси-1-нафталальдегид, гидразоны, координационные соединения, темплатный синтез, молекулярная структура, рентгеноструктурный анализ.

Результаты многочисленных исследований биологической активности металлокомплексов свидетельствуют о перспективности их использования для создания новых эффективных лекарственных средств. Особый интерес в этом плане представляют координационные соединения биометаллов с уже известными фармпрепаратами. Химическая модификация последних комплексообразованием с металлами приводит к существенному изменению их строения и реакционной способности, что не может не сказаться на характере и степени проявляемого ими фармакологического действия. Наше внимание привлекла появившаяся в последние годы информация о биологической активности соединений Sn(IV) [1—4], мало изученного до настоящего времени. Решено было использовать имеющийся опыт [4—10] по исследованию комплексообразующей способности SnCl₄ по отношению к гидразидам и гидразонам 2-гидроксиарилальдегидов и выбрать в качестве лиганда 1-гидразинокарбонилметил-7-бром-5-фенил-1,2-дигидро-3H-1,4-бенздиазепин-2-он (гидазепам—HНy) (**1**) — дневной транквилизатор, широко применяемый в медицине [11, 12]. Таким образом, была сформулирована цель настоящей работы: одностадийно темплатным синтезом (реакция одновременного образования лиганда и координационного соединения с ним [13, 14]) из системы гидазепам—2-гидрокси-1-нафтал-

дегид (HNf) (2)—SnCl₄ (3) выделить комплекс олова(IV) с 1-[(2-гидрокси-1-нафтил)метил-ен-гидразино]карбонилметил-7-бром-5-фенил-1,2-дигидро-3*H*-1,4-бенздиазепин-2-оном (H₂NyNf) (4) (продукт конденсации реагентов 1 и 2), определить состав, свойства нового координационного соединения, его молекулярную структуру.

Экспериментальная часть. В работе использовали SnCl₄ ОсЧ (ρ = 2,226 г/мл), гизадепам "фарм." и 2-гидрокси-1-нафталальдегид Ч. Изопропиловый спирт (пропан-2-ол) очищали по методикам [15].

Разработана методика и впервые синтезировано комплексное соединение [Sn(HNyNf)Cl₃] (5). Для этого предварительно были изучены зависимости выхода и чистоты продукта от различных факторов: концентрационные и температурные условия, мольные соотношения исходных реагентов, влияние различных растворителей и среды. Основываясь на оптимальных условиях получения 5, готовили два насыщенных при *t*_{кип} пропан-2-ольных раствора, содержащих: первый — 0,003 моль (*V* = 100 мл) HNy и второй — эквимолярное количество HNf (*V* = 20 мл):



К ним после их сливания прибавляли при непрерывном перемешивании 0,003 моль (0,36 мл) SnCl₄. Происходило образование осадка. Для более высокого выхода 5 реакцию смесь кипятили с обратным холодильником в течение 10 мин. Для полноты осаждения комплекса смесь оставляли на изотермическое испарение при комнатной температуре. Полученный осадок отделяли на фильтре Шотта, несколько раз промывали пропан-2-олом и сушили при *t* = 80 °С до постоянной массы. Выход продукта — около 80 %. *T*_{пл} = 263—267 °С с разложением. Монокристаллы, пригодные для РСА, были получены перекристаллизацией из смеси метанол—хлороформ.

Состав продукта определяли анализами: на хлор и бром — меркурометрически [16], углерод, водород и азот — с помощью СНН-анализатора, олово — комплексонометрически [17]. Брутто-формула C₂₈H₂₀N₄O₃Cl₃BrSn; вычислено (%): С 43,93, Н 2,63, N 7,32, Cl 13,89, Br 10,44, Sn 15,51, найдено (%): С 44,4, Н 2,8, N 7,6, Cl 14,4, Br 10,1, Sn 15,1.

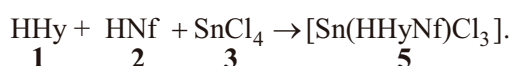
ИК спектр поглощения (400—4000 см⁻¹) комплекса таблетированного с КВr регистрировали с помощью ИК спектрометра с Фурье-преобразованием Frontier фирмы Perkin—Elmer.

Масс-спектр с бомбардировкой быстрыми атомами (FAB) регистрировали на приборе VG 7070 с энергией ускоренных атомов аргона 8 кэВ. В качестве матрицы использовали *m*-нитробензиловый спирт, в котором предварительно растворяли образец.

Рентгеновский эксперимент и уточнение структуры. Рентгеновские дифракционные данные получены при комнатной температуре на дифрактометре Xcalibur E, оборудованном двумерным EOS CCD детектором и монохроматизированным источником MoK_α-излучения (графитовый монохроматор). Стехиометрическая формула C₂₉H₂₄BrCl₃N₄O₄Sn; молекулярный вес 797,47; *T*, К 293(2); длина волны, Å: 0,71073; сингония моноклинная; простр. гр. *P*2₁/*c*. Параметры ячейки: *a*, *b*, *c*, Å; β, град.: 12,5391(4), 11,1946(4), 22,0900(6); 93,409(3). Объем, Å³; *Z*: 3095,30(16); 4. Плотность (расчетная), г/см³: 1,711. Коэффициент поглощения, мм⁻¹: 2,417. *F*(000): 1576. Размер кристалла, мм: 0,15×0,10×0,04. Область θ, град.: 3,00—25,25. Диапазон *h*, *k*, *l*: -15 ≤ *h* ≤ 14, -13 ≤ *k* ≤ 13, -26 ≤ *l* ≤ 12. Число измерен./независ. рефлексов: 9725/5558 [*R*(int) = 0,0441]. Полнота сбора данных по θ = 25,25, %: 99,3. Учет поглощения: полуэмпирический на основе эквивалентных отражений. Макс. и мин. пропускание: 0,9202 и 0,7132. Метод уточнения: полноматричное на основе *F*². Число рефлексов/ограничений/параметров: 5558/3/382. *S*-фактор по *F*²: 1,000. *R*-фактор [*I* > 2σ(*I*)]: *R*₁ = 0,0513, *wR*₂ = 0,0824. *R*-фактор (все данные): *R*₁ = 0,0868, *wR*₂ = 0,0954. Макс. и мин. остаточной эл. плотности, е/Å³: 0,687 и -0,503.

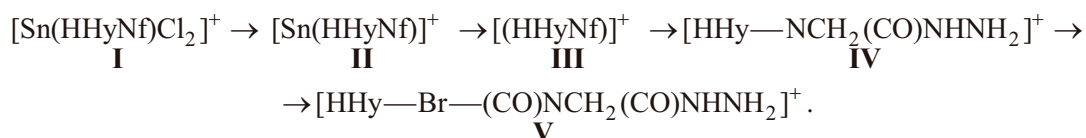
Сбор и обработка данных выполнены с использованием программы CrysAlisPro (Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.33.66). Измеренные интенсивности отражений скорректированы с учетом факторов Лоренца, поляризации и поглощения. Структура решена прямым методом и уточнена в анизотропном приближении тепловых колебаний для неводородных атомов с использованием комплекса программ SHELXL97 [18]. Положения атомов водорода, связанных с атомами азота и кислорода, найдены объективно из разностного синтеза электронной плотности и уточнены в изотропном приближении. Положения остальных атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены изотропно в модели "жесткого тела". Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC) под номером 1416093.

Обсуждение результатов. Взаимодействием эквимольных количеств реагентов **1**—**3** в среде пропан-2-ола согласно приведенной схеме методом темплатного синтеза получен комплекс **5**:

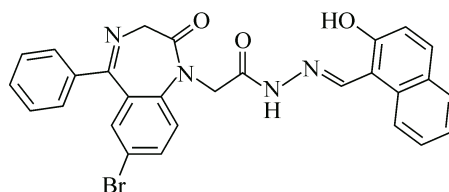


Судя по данным элементного анализа, в соединении **5** реализуется молярное соотношение $\text{Sn}:\text{H}_2\text{NyNf}:\text{Cl}:\text{Br} = 1:1:3:1$. Оно представляет собой кристаллическое вещество желтого цвета, устойчивое на воздухе, хорошо растворимое в ДМФА ($t_{\text{комн.}}$), средне ($t \approx 60^\circ\text{C}$, перемешивание) — в метаноле и этаноле.

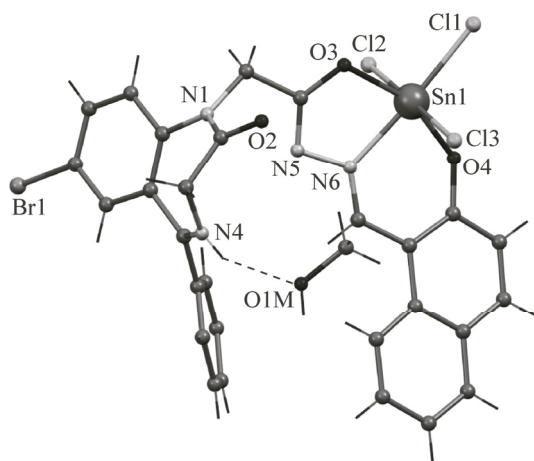
В масс-спектре отсутствует пик молекулярного иона комплекса, при этом присутствуют достаточно интенсивные пики осколков его молекулы образующиеся в результате фрагментации:



Наличие осколка **I**, содержащего в своем составе на один атом хлора меньше по сравнению с исходной молекулой **5**, вероятно, обусловлено более высокой прочностью двух из трех связей $\text{Sn}-\text{Cl}$. Пик фрагмента **III** однозначно указывает на образование в ходе рассмотренного темплатного синтеза нового лиганда **4**:



Окончательный вывод о строении комплекса был сделан в результате PCA. Он представляет собой сольватированные метанолом комплексные молекулы состава $[\text{Sn}(\text{HNyNf})\text{Cl}_3] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (см. рисунок).



Координационное окружение атома олова(IV) формируется за счет трех атомов хлора, азотинитрогенного атома азота и двух атомов кислорода карбонильной и депротонированной гидроксильной группы тридентатного лиганда. При этом реализуется искаженный октаэдрический координационный полиэдр, в котором связи $\text{Sn}(1)-\text{Cl}(2) = 2,421(1)$ и $\text{Sn}(1)-\text{Cl}(3) = 2,424(1)$ Å с атомами хлора в *транс*-позиции длиннее *цис*-ориентированной по отношению к ним связи $\text{Sn}(1)-\text{Cl}(1) = 2,334(2)$ Å. Длины связей атома $\text{Sn}(1)$ с атомами $\text{O}(3)$, $\text{O}(4)$ и $\text{N}(6)$ рав-

Структура комплекса $[\text{Sn}(\text{HNyNf})\text{Cl}_3] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$

ны 2,094(4), 2,033(4) и 2,147(4) Å соответственно. Длины связей с участием гетероатомов лиганда в плоском 5-членном металлоцикле O(3)—C = 1,294(6), N(5)—C = 1,306(6) и N(5)—N(6) = 1,406(5) Å указывают на их делокализацию, в то время как в неплоском 6-членном металлоцикле связи N(6)—C = 1,279(6) и O(4)—C = 1,330(6) Å более локализованы и соответствуют формальной валентности. В кристалле сольвата происходит перенос протона с азота гидразинового N(5) остатка на атом азота N(4) бенздиазепинового цикла, что сопровождается образованием комплексной молекулы в цвиттер-ионной форме. Протонированный атом N(4) образует N—H···O = 2,721(7) Å (N(4)—H = 0,86, H···O(1M) = 1,95 Å, угол N(4)—H···O(1M) = 147,7°) водородную связь с сольватной молекулой метанола, при этом атом водорода его гидроксильной группы в образовании водородной связи в кристалле не участвует.

В ИК спектре комплекса обнаружены следующие полосы: $\nu(\text{C—O})$ (1219 cm^{-1}), ответственная за колебания депротонированной связанной с оловом гидрокси-группы, по две неравноценных $\nu(\text{C=O})$ и $\nu(\text{C=N})$ {свободных [$\nu(\text{C=O}) = 1696$, $\nu(\text{C=N}) = 1618 \text{ cm}^{-1}$] и координированных к олову [$\nu(\text{C=O}) = 1674$, $\nu(\text{C=N}) = 1608 \text{ cm}^{-1}$] групп соответственно}, а также $\nu(\text{Sn—O})$ (573 cm^{-1}) и $\nu(\text{Sn} \leftarrow \text{N})$ (472 cm^{-1}) [19, 20].

Следует отметить, что интерпретация ИК спектра комплекса и окончательное отнесение полос поглощения функциональных групп, потенциально способных связаться с комплексообразователем, сделаны в рамках полученной структуры **5**.

Таким образом, темплатный характер изученной реакции подтвержден наличием в масс-спектре комплекса **5** пика иона нового лиганда **4**, а формирование в системе $\text{SnCl}_4\text{—HNu—HNf—пропан-2-ол}$ комплексного соединения $[\text{Sn}(\text{HNuNf})\text{Cl}_3]$ доказано методом PCA.

В.Х. Кравцов благодарит билатеральный Молдавско-Украинский проект 14.820.18.04.05/У за финансовую поддержку данной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зінченко О.Ю., Шматкова Н.В., Філіпова Т.О., Сейфулліна І.Й., Подуст В.С. // Мікробіол. біотехнол. – 2009. – № 1(5). – С. 44 – 55.
2. Шматкова Н.В., Зінченко О.Ю., Сейфулліна І.Й., Філіпова Т.О., Лерер В.О. // Вісник ОНУ. – 2009. – № 2. – С. 154 – 162.
3. Зінченко О.Ю., Шматкова Н.В., Сейфулліна І.И., Галкин Б.Н., Филипова Т.Ф. // Мікробіол. біотехнол. – 2013. – № 2. – С. 69 – 78.
4. Шматкова Н.В., Сейфулліна І.И., Зінченко О.Ю. // Укр. хім. журн. – 2013. – № 2. – С. 24 – 32.
5. Шматкова Н.В., Яловський Г.В., Сейфулліна І.И. // Вісник ОНУ. – 2008. – № 12. – С. 65 – 72.
6. Шматкова Н.В., Яловський Г.В., Сейфулліна І.И., Самбурський С.Э. // Вопросы химии и хим. технологии. – 2009. – № 4. – С. 165 – 168.
7. Шматкова Н.В., Сейфулліна І.И., Согомонян В.Г. // Вопросы химии и хим. технологии. – 2011. – № 5. – С. 101 – 105.
8. Шматкова Н.В. // Технологический аудит и резервы производства. – 2012. – № 3/2(5). – С. 33 – 34.
9. Шматкова Н.В., Яловський Г.В., Сейфулліна І.И., Полищук А.А., Мазепа А.В. // Вісник ОНУ. – 2012. – № 44. – С. 5 – 14.
10. Сейфулліна І.И., Шматкова Н.В., Зубатюк Р.И., Шишкин О.В., Мазепа А.В. // Журн. неорган. химии. – 2013. – № 58, № 1. – С. 29 – 35.
11. Симонов Ю.А., Павловський В.И., Гданец М., Чумаков Ю.М., Андронати С.А. // Укр. хім. журн. – 2009. – № 75, № 3-4. – С. 56 – 59.
12. Павловський В.И., Птяшко А.В. // Наука та інновації. – 2007. – № 4. – С. 76 – 77.
13. Координационная химия / В.В. Скопенко, А.Ю. Цивадзе, Л.И. Савранский, А.Д. Гарновский. – М.: Академкнига, 2007.
14. Современные аспекты синтеза металлокомплексов. Основные лиганды и методы / А.Д. Гарновский, И.С. Васильченко, Д.А. Гарновский – Ростов-на-Дону: ЛаПО, 2000.
15. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки: Пер. с англ. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс. – М.: ИЛ, 1958.
16. Руководство по неорганическому синтезу / Н.Г. Ключников. – М.: Химия, 1965.
17. Аналитическая химия олова / В.Б. Спиваковский. – М.: Наука, 1975.
18. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. A – 2008. – № 64, N 1. – P. 112 – 122.
19. Инфракрасные спектры и строение органических соединений: Пер. с англ. К. Наканиси. – М.: Мир, 1965.
20. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: Пер. с англ. К. Накамото. – М.: Мир, 1991.