

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.442.3:541.49

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА 2-МЕТИЛ-3-{{3-МЕТИЛ-5-ОКСО-1-ФЕНИЛПИРАЗОЛ-4-ИЛИДЕН-МЕТИЛ}АМИНО}-ХИНАЗОЛИН-4-ОНАТА МЕДИ(II)

Л.Д. Попов¹, С.А. Бородкин¹, В.В. Ткачѳв², Ю.П. Туполова¹,
А.С. Бурлов³, Г.В. Шилов², А.Н. Утѳнышев²¹Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: ldropov@mail.ru

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская обл., Россия³Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

Статья поступила 3 февраля 2016 г.

Методом РСА определены кристаллическая структура и строение молекулы комплекса меди(II) на основе 2-метил-3-{{3-метил-5-оксо-1-фенилпиразол-4-илиден-метил}амино}-хиназолин-4-она. Показано, что хелатный узел имеет пирамидальное строение.

DOI: 10.15372/JSC20170219

Ключевые слова: рентгеноструктурный анализ, комплекс меди(II), кристаллическая структура.

Органические соединения, содержащие пиразолоновый фрагмент, представляют практический интерес, так как многие из них являются эффективными лекарственными препаратами [1]. Также для них характерна разнообразная биологическая активность [2–4]. Кроме того, они являются хорошими комплексообразователями [5, 6]. С другой стороны, присоединение к молекуле пиразолона других фармакофорных фрагментов, например N-аминохиназолинона, может способствовать образованию новых биоактивных молекул, поскольку хорошо известно, что производные N-аминохиназолинона также обладают высокой биологической активностью [7–9] и выраженной комплексообразующей способностью [10–13]. Известно, что введение металла в молекулу приводит зачастую к усилению биологической активности. Ранее нами была изучена лигандная система — продукт конденсации пиразолона-5 и N-аминохинозалинона [14]. В данной работе описывается синтез и строение металлохелата меди(II) на основе этой лигандной системы.

Экспериментальная часть. Синтез. К суспензии 0,001 моль лиганда в 5 мл метанола прибавляли горячий раствор 0,0005 моль моногидрата ацетата меди(II) в 5 мл метанола и кипятили 4 ч, затем в полученный раствор добавляли 0,01 моль триэтиламина и кипятили еще 1 ч. Выпавший при охлаждении осадок отделяли, дважды промывали горячим метанолом и высушивали в вакууме. Светло-коричневые кристаллы. Выход 81%. $T_{пл} > 260$ °С. Найдено, %: С 59,4, Н 4,5, Cu 8,2, N 16,6. Для $C_{40}H_{32}CuN_{10}O_4$ вычислено, %: С 58,89, Н 3,92, Cu 7,79, N 17,16. Медленным испарением изопропанольного раствора комплекса были получены желтые кристаллы в виде сольвата.

Рентгеноструктурный анализ. Параметры элементарной ячейки кристалла и трехмерный набор интенсивностей получены при температуре 200 К на автодифрактометре Xcalibur, Eos (MoK $_{\alpha}$ -излучение, графитовый монохроматор). Желтые монокристаллы состава $C_{43}H_{40}CuN_{10}O_5$

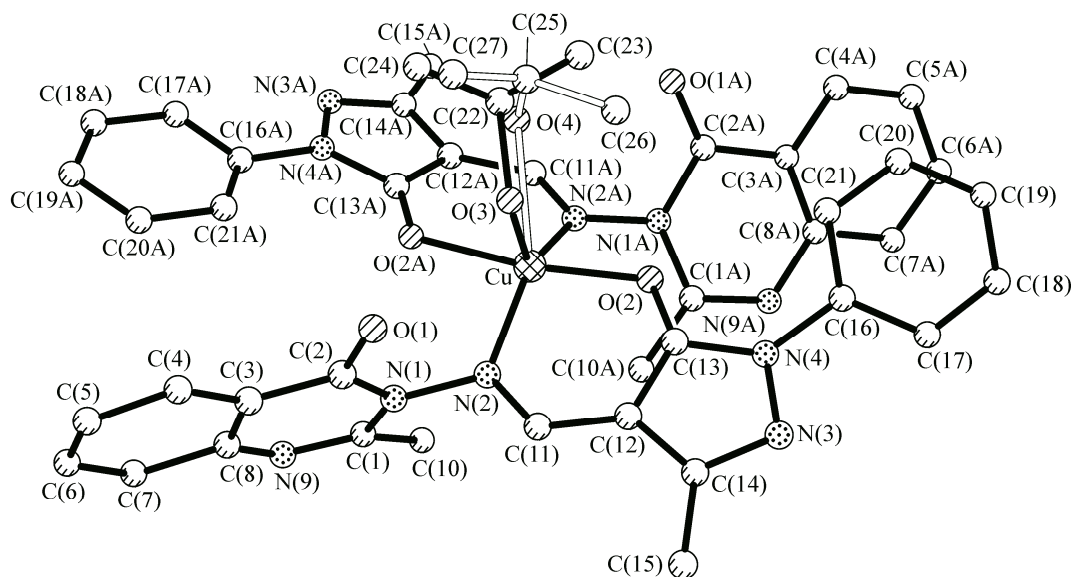


Рис. 1. Общий вид комплекса и две позиции координирующей молекулы изопропилового спирта (без атомов водорода)

($M = 840,39$) орторомбические: $a = 8,9299(4)$, $b = 16,040(1)$, $c = 27,3864(4)$ Å, $V = 3922,7(4)$ Å³, пр. гр. $P2_12_12_1$, $Z = 4$, $\rho(\text{выч.}) = 1,423$ г/см³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0,618$ мм⁻¹. Интенсивности 10644 рефлексов измерены в интервале углов ($2\theta \leq 52,0^\circ$) методом ω -сканирования с монокристалла размерами 0,25×0,15×0,10 мм низкого качества ($R_{\text{int}} = 0,11$). Проведен эмпирический учет поглощения по процедуре Multiscan. После исключения систематически погашенных рефлексов и усреднения интенсивностей эквивалентных рефлексов рабочий массив измеренных $F^2(hkl)$ и $\sigma(F^2)$ составил 6977 независимых рефлексов, из которых 2323 с $F^2 > 2\sigma(F^2)$. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов (МНК) по F^2 по программе SHELXTL [15] в анизотропном приближении для неводородных атомов, кроме атомов разупорядоченной координирующей молекулы изопропилового спирта. В кристаллической структуре исследуемого комплекса большинство атомов Н (за исключением атомов водорода СН₃-групп при атомах С(10), С(10А), С(15), С(15А) и изопропилового спирта) были локализованы в синтезе Фурье разностной электронной плотности. Далее координаты и изотропные тепловые параметры всех найденных атомов Н вычислялись в процедуре МНК по модели наездника [15]. Конечные параметры уточнения: $R_1 = 0,0767$, $R_w = 0,123$; GOOF = 0,820 по наблюдаемым отражениям. После завершения уточнения максимальное и минимальное значения разностной электронной плотности $\rho(\text{max})$ 0,693 и $\rho(\text{min})$ -0,386 е/Å³. Молекула изопропилового спирта распределена по двум позициям в соотношении 0,78:0,22. Отметим, что недостаточный размер кристалла позволил использовать в расчетах только треть измеренных отражений, что ограничило возможности в поиске упомянутых атомов водорода и уточнении неводородных атомов молекулы изопропилового спирта в анизотропном приближении. CIF-файл, содержащий полную информацию об исследованной структуре, депонирован в Кембриджской базе структурных данных (CCDC № 1442835), откуда может быть свободно получен по запросу на следующем интернет-сайте: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif. Молекулярное строение комплекса показано на рис. 1.

Обсуждение результатов. Атом меди координирует две молекулы 2-метил-3-[[3-метил-5-оксо-1-фенилпиразол-4-илиден-метил]амино]-хиназолин-4-она через атомы кислорода О(2), О(2А) и атомы азота N(2), N(2А) (номера атомов второго лиганда имеют нумерацию, аналогичную первой, но с буквой А). Кроме этих атомов, в координационную сферу атома меди входит разупорядоченный атом кислорода изопропилового спирта, использованного в качестве раство-

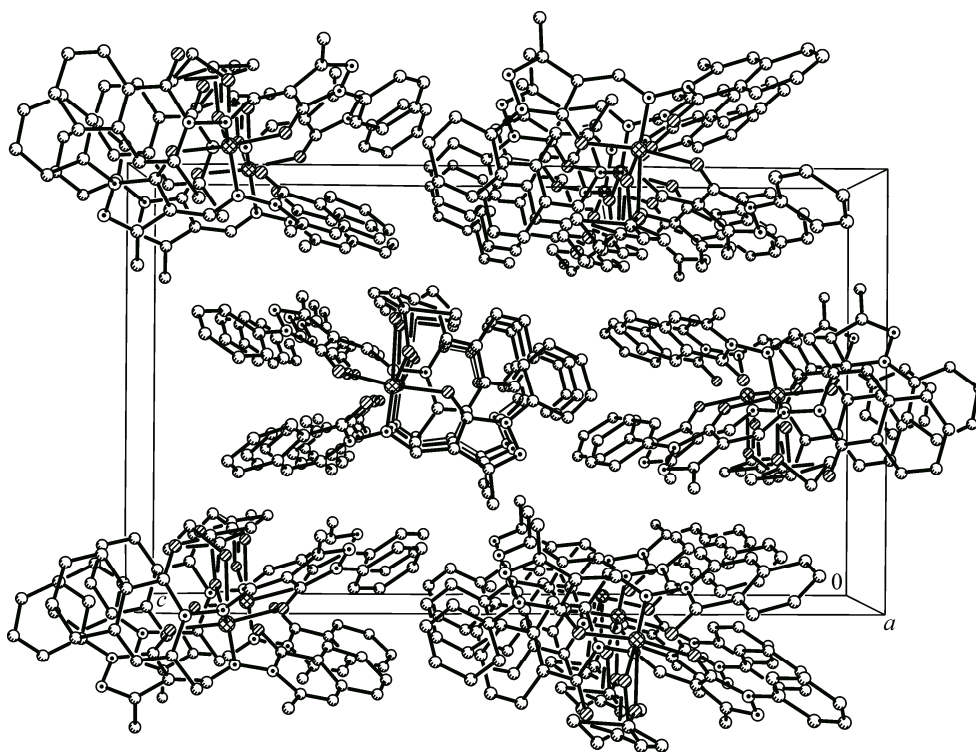


Рис. 2. Кристаллическая структура комплекса

рителя при перекристаллизации образца, что свидетельствует о склонности плоскоквадратной меди к реализации пятерной координации.

Расстояния Cu—O(2), Cu—N(2), Cu—O(2A), Cu—N(2A) равны 1,930(5), 2,022(7), 1,954(5), 2,006(7) Å соответственно. Атом кислорода сольватной молекулы спирта находится на расстоянии Cu—O(3) 2,309(7) и Cu—O(4) 2,34(1) Å (для разупорядоченной молекулы). Таким образом, хелатный узел имеет пирамидальное строение. В целом молекулы лиганда непланарны, можно выделить три достаточно плоских фрагмента: центральную часть, включающую хелатный цикл (между атомами N(1)—C(16)), хиназолоновую часть (между атомами N(1)—N(2)) и фенильное кольцо при атоме N(4). Однако имеются незначительные индивидуальные отличия, которые проявляются в величинах торсионных углов C(1)—N(1)—N(2)—C(11) и N(3)—N(4)—C(16)—C(17), равных $-108,7$ и $21,7^\circ$ в одном лиганде по сравнению с $-120,8$ и $-4,1^\circ$ в другом, при условии их совмещения по хелатному циклу атомов N(2), C(11), C(12), C(13) и O(2).

Комплексы в кристалле образуют стопки вдоль кристаллографического направления *a*, как показано на рис. 2.

Расстояние между атомами меди в стопках составляет 8,903 Å. Молекулярные стопки в кристалле между собой связаны межмолекулярными взаимодействиями. Общая энергия кристаллической структуры, рассчитанная в программе "RPluto", равна $-62,7$ ккал/моль. Основной вклад в эту энергию приходится на энергии межмолекулярных взаимодействий в стопках ($-24,4$ ккал/моль) и между ближайшими молекулами из соседних стопок ($-15,85$ и $-8,77$ ккал/моль).

В литературе описано достаточно большое количество комплексов меди, имеющих как симметричное [16, 17], так и антисимметричное [18, 19] строение плоского бисхелатного узла, при этом координационный полиэдр дополнен как до квадратной пирамиды [20—23], так и до квадратной бипирамиды [24—26]. В ряде случаев эти "дополнительные" координационные места заняты атомами и молекулами, принимающими участие в первоначальном синтезе. Иногда, как в случае исследуемого соединения, можно говорить о склонности атома меди к пя-

терной координации, причем можно ожидать, что пятое координационное место занято атомом молекулы растворителя после перекристаллизации. Нами ранее показано, что внедрение растворителя приводит к незначительному искажению строения молекулы в целом [27], однако при совместном обсуждении данных РСА, полученных с использованием монокристалла и спектральных и иных методов исследования, надо учитывать до или после перекристаллизации эти исследования проведены.

Работа выполнена в рамках реализации Проектной части госзадания в сфере научной деятельности (проект 4.742.2014/К).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Машковский М.Д.* Лекарственные средства. – М.: Новая волна, 2012.
2. *Cushman M., Jayaraman M., Vroman J.A. et al.* // *J. Med. Chem.* – 2000. – **43**. – P. 3665.
3. *Yu Zhi-Gang, Ding Wei-Min, Ji Hong-Rui, Zhu Xue-You* // *Chin. J. Org. Chem.* – 2010. – **30**, N 9. – P. 1358.
4. *Omotowa B.A., Mesubi M.A.* // *Appl. Organomet. Chem.* – 1997. – **11**, N 1. – P. 1.
5. *Левченко С.И., Щербakov И.Н., Попов Л.Д. и др.* // *Журн. структур. химии.* – 2015. – **56**, № 1. – С. 120; *Levchenkov S.I., Shcherbakov I.N., Popov L.D. et al.* // *J. Structur. Chem.* – 2015. – **56**, N 1. – P. 113.
6. *Попов Л.Д., Бородкин С.А., Щербakov И.Н. и др.* // *Журн. общ. химии.* – 2013. – **83**, № 7. – С. 1125; *Popov L.D., Borodkin S.A., Shcherbakov I.N. et al.* // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2013. – **83**, N 7. – P. 1376.
7. *Kumar S., Mishra G., Singh P. et al.* // *Der Chemica Sinica.* – 2011. – **2**, N 4. – P. 36.
8. *Nanda A.K., Ganduli S., Chakraborty R.* // *Molecules.* – 2007. – **12**, N 10. – P. 2413.
9. *Panneerselvam P., Ahmad B.R., Sankar R.D., Kumar R.N.* // *Eur. J. Med. Chem.* – 2009. – **44**, N 5. – P. 2328.
10. *Gudasi K.B., Vadavi R.S., Shenoy R.V. et al.* // *Transit. Met. Chem.* – 2005. – **30**, N 6. – P. 661.
11. *Shiva P.K., Shiva K.L., Melvin P. et al.* // *Biointerface Res. Appl. Chem. Open Access J.* – 2011. – **1**, N 4. – P. 127.
12. *Prasad K.S., Kumar L.S., Chandan S. et al.* // *Spectrochim. Acta. Part A.* – 2011. – **81**. – P. 276.
13. *Gudasi K.B., Vadavi R.S., Shenoy R.V. et al.* // *Transit. Met. Chem.* – 2006. – **31**, N 1. – P. 135.
14. *Попов Л.Д., Бородкин С.А., Туполова Ю.П. и др.* // *Журн. общ. химии.* – 2015. – **85**, № 7. – С. 1187; *Popov L.D., Borodkin S.A., Tupolova Yu.P. et al.* // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2015. – **85**, N 7. – P. 1706.
15. *Sheldrick G.M.* SHELXTL v. 6.14, Structure Determination Software Suite, Bruker AXS, Madison (Wisconsin, USA), 2000.
16. *Shinozaki N., Motomizu S., Toei K. et al.* // *Rep. R.L. Surf. Sci., Okayama U.* – 1976. – **4**. – P. 199.
17. *Korvenranta J., Saarinen H.* // *Acta Chem. Scand.* – 1975. – **29A**. – P. 861.
18. *Malek K., Vala M., Swiatek-Kozłowska J., Proniewicz L.M.* // *New J. Chem.* – 2004. – **28**. – P. 477.
19. *Симонов Ю.А., Слива Т.Ю., Мазус М.Д. и др.* // *Журн. неорган. химии.* – 1989. – **34**, № 4. – С. 873; *Simonov Yu.A., Sliva T.Yu., Mazus M.D. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 1989. – **34**, N 4. – P. 873.
20. *Castellani C.B., Carugo O., Coda A.* // *Acta Cryst. Sect. C.* – 1988. – **44**. – P. 267.
21. *Ponomareva V.V., Dalley N.K., Kou X. et al.* // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1996. – P. 2351.
22. *Fritsky I.O., Kozłowski H., Prisyazhnaya E.V. et al.* // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1998. – P. 1535.
23. *Krzpan A., Kataras P., Dickman M.H. et al.* // *Acta Chim. Slov.* – 2001. – **48**. – P. 229.
24. *Бельский В.К., Линко Р.В., Солдаткина В.А. и др.* // *Журн. неорган. химии.* – 2001. – **46**, № 2. – С. 246; *Belsky V.K., Linko R.V., Soldatkina V.A. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2001. – **46**, N 2. – P. 246.
25. *Hamelin M.* // *Acta Cryst. Sect. B.* – 1972. – **28**. – P. 228.
26. *Molina M.A.R., Ramos J.D.M., Gonzalez D.L., Calahorro C.V.* // *Anal. Quim. Ser. B.* – 1983. – **79**. – P. 200.
27. *Луков В.В., Александров Г.Г., Донцова Е.В. и др.* // *Координац. химия.* – 2005. – **31**, № 10. – С. 770; *Lukov V.V., Aleksandrov G.G., Dontsova E.V. et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2005. – **31**, N 10. – P. 732.