

УДК 548.736:541.49:538.111

**СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА БИС-ХЕЛАТА МЕДИ(II),  
ОБРАЗОВАННОГО НИТРИЛПРОИЗВОДНЫМ НИТРОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА  
3-ИМИДАЗОЛИНА**

© 2007 А.Б. Бурдуков<sup>1\*</sup>, Н.В. Первухина<sup>1</sup>, Г.И. Рощупкина<sup>2</sup>, В.А. Резников<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

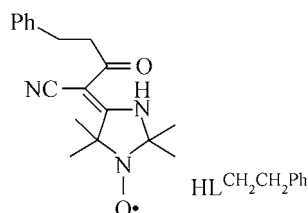
<sup>2</sup>Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

Статья поступила 21 апреля 2006 г.

Описан синтез нитроксильного радикала 2-(1-оксил-2,2,5,5-тетраметил-имидазолидин-4-илиден)-3-оксо-5-фенилпентаннитрила ( $\text{HL}^{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}}$ ) и его комплекса с ионом меди(II). Координационное соединение охарактеризовано методом монокристаллического рентгеноструктурного анализа ( $a = 11,647(2)$ ,  $b = 13,269(3)$ ,  $c = 13,844(3)$  Å,  $\alpha = 61,83(2)$ ,  $\beta = 88,13(2)$ ,  $\gamma = 74,12(2)^\circ$ , пространственная группа  $P\bar{1}$ ). Комплекс  $\text{Cu}(\text{L}^{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}})_2(\text{H}_2\text{O})$  имеет молекулярную структуру.

**Ключевые слова:** нитроксильные радикалы, комплексы, синтез, кристаллическая структура.

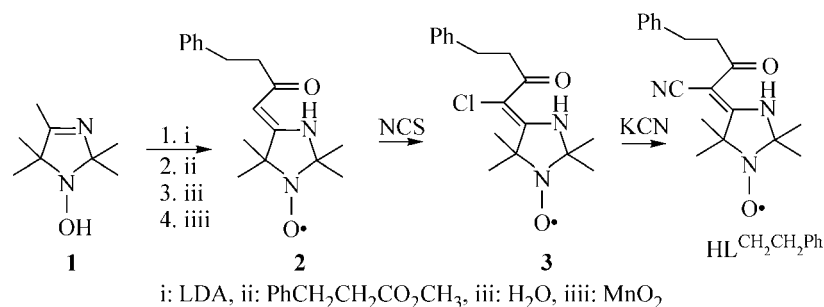
Ранее нами было показано, что нитрилзамещенные енаминокетоны нитроксильного радикала 3-имидазолин-1-оксила ( $\text{HL}^{\text{R}}$ , Схема) образуют хелатные комплексы с двухзарядными катионами металлов первого переходного ряда [1, 2]. Также было обнаружено, что некоторые комплексы меди(II) с этими лигандами имеют полимерное строение; были получены и охарактеризованы одно-, двух- и трехмерные координационные полимеры [1–3]. Некоторые из этих соединений подвергаются магнитному упорядочению при гелиевых температурах [1, 2, 4]. В продолжение этих исследований нами был синтезирован и охарактеризован методом монокристаллического рентгеноструктурного анализа комплекс меди(II) с нитроксилом  $\text{HL}^{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}}$ , содержащим (2'-фенил)этильный заместитель в енаминокетоновом фрагменте ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ). В настоящем сообщении приводятся результаты этой работы.



\* E-mail: escc@che.nsk.su

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез  $\text{HL}^{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}}$  проводили по следующей схеме:



Синтез енаминокетона **2** осуществляли взаимодействием имидазолина **1** с метиловым эфиром дигидрокориичной кислоты в присутствии диизопропиламида лития (LDA) и последующим окислением диоксидом марганца по литературной методике [ 5 ].

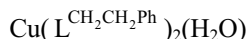
К раствору фениллития, приготовленному из 5 мл (48,1 ммоль) бромбензола и 0,67 г (96,2 ммоль) лития в 50 мл безводного эфира прибавляли по каплям при перемешивании 6,7 мл (48,1 ммоль) диизопропиламина. Реакцию проводили в атмосфере аргона. Перемешивание продолжали 15 мин при комнатной температуре, затем по каплям при перемешивании прибавляли раствор 3 г (19,2 ммоль) имидазолина **1** в минимальном количестве безводного эфира. Реакционную смесь перемешивали еще 20 мин при комнатной температуре, охлаждали до  $0^\circ\text{C}$  и за один прием прибавляли 4,7 мл (28,8 ммоль) метилового эфира дигидрокориичной кислоты. Перемешивание продолжали 20 мин при охлаждении до  $0^\circ\text{C}$  и 20 мин при комнатной температуре, после чего реакционную смесь разложили добавлением 20 мл воды. Органический слой отделили, водный раствор экстрагировали  $\text{CHCl}_3$  (2×30 мл). Объединенный экстракт сушили  $\text{MgSO}_4$ , раствор упарили при пониженном давлении, остаток растворили в 100 мл хлороформа и полученный раствор перемешивали 20 мин при комнатной температуре с 10 г  $\text{MnO}_2$ . Осадок оксидов марганца отфильтровали, раствор упарили при пониженном давлении. Осадок енаминокетона **2**, образующийся при растирании остатка с небольшим количеством гексана, отфильтровали и очищали хроматографированием на колонке с окисью алюминия, элюент—хлороформ. Выход енаминокетона **2** составил 2,8 г (51 %),  $T_{\text{пл}}$   $128\text{—}131^\circ\text{C}$  (из смеси гексан—этилацетат). Найдено, %: C 71,33, H 8,06, N 9,81. Вычислено для  $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_2$ , %: C 71,05, H 8,07, N 9,75. ИК (KBr),  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ : 1632, 1570, 3290 ( $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{NH}$ ), УФ (этанол),  $\lambda_{\text{макс}}$  нм ( $\log \epsilon$ ): 303 (4,15).

Хлорзамещенный енаминокетон **3** синтезировали из енаминокетона **2** аналогично соединениям, описанным ранее [ 6 ]. К раствору 1 г енаминокетона **2** (3,48 ммоль) в 20 мл  $\text{CCl}_4$  прибавили 0,49 г (3,66 ммоль) N-хлорсукцинимида (NCS) и полученную суспензию перемешивали 30 мин при комнатной температуре. Осадок сукцинимида отфильтровали, раствор упарили, кристаллический остаток — хлорзамещенный енаминокетон **3** перекристаллизовали из смеси гексан—этилацетат, выход 1,1 г (98 %),  $T_{\text{пл}}$   $133\text{—}135^\circ\text{C}$ . Найдено, %: C 63,68, H 7,03, N 8,79. Вычислено для  $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{ClN}_2\text{O}_2$ , %: C 63,45, H 6,89, N 8,70, ИК (KBr),  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ : 1616, 1538, 3226 ( $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{NH}$ ), УФ (этанол),  $\lambda_{\text{макс}}$  нм ( $\log \epsilon$ ): 318 (4,11).

Целевой лиганд  $\text{HL}^{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}}$  синтезировали из енаминокетона **3** по известной методике [ 7 ]. Суспензию 0,73 г (11,2 ммоль) KCN и 0,9 г (2,8 ммоль) енаминокетона **3** в 15 мл безводного ДМСО перемешивали 4 ч при комнатной температуре. К полученному раствору прибавили 100 мл насыщенного ледяного раствора NaCl в воде, раствор подкислили 5 % HCl до pH 6, осадок лиганда  $\text{HL}^{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}}$  отфильтровали, промыли насыщенным раствором NaCl в воде, водой, сушили на воздухе и очищали хроматографированием на колонке с окисью алюминия, элюент—хлороформ. Выход 0,66 г (75 %),  $T_{\text{пл}}$   $188\text{—}189^\circ\text{C}$  (из смеси гексан—этилацетат). Найдено, %: C 69,38, H 7,30, N 13,72. Вычислено для  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{O}_2$ , %: C 69,21, H 7,10, N 13,45, ИК

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного эксперимента для



Параметр		Параметр	
Брутто-формула	$\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{CuN}_6\text{O}_5$	$d_{\text{выч}}$ , г/см <sup>3</sup>	1,298
Молекулярный вес	704,31	$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	0,655
Сингония	Триклинная	Область съемки $\theta$ , град.	1,68—24,97
Пространственная группа	$P\bar{1}$	$I_{hkl}$ изм.	5552
Параметры ячейки $a, b, c$ , Å	11,647(2), 13,269(3), 13,844(3)	$I_{hkl} > 2\sigma$	5278 ( $R_{\text{int}}=0,0248$ )
$\alpha, \beta, \gamma$ , град.	61,83(2), 88,13(2), 74,12(2)	GOOF для $F^2_{hkl}$	0,603
$V$ , Å <sup>3</sup>	1802,3(6)	$R_1$	0,0475
$Z$	2	$wR_2$	0,1400

(KBr),  $\nu$  см<sup>-1</sup>: 1637, 1563, 3203 (O=C—C=C—NH), 2204 (CN). УФ (этанол),  $\lambda_{\text{макс}}$  нм (log  $\epsilon$ ): 294 (4,23).

Синтез комплекса  $\text{Cu}(\text{L}^{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}})_2(\text{H}_2\text{O})$ . Смесь нитроксильного радикала  $\text{HL}^{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}}$  (56 мг, 0,18 ммоль) и  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (16 мг, 0,09 ммоль) перемешивали в 10 мл этанола при нагревании до растворения реагентов. К образовавшемуся желто-коричневому раствору прибавляли водный аммиак до pH 8 и фильтровали раствор, который приобретал зеленую окраску. Через сутки осадок комплекса отфильтровывали, промывали этанолом и высушивали. Выход 46 мг (75 %).  $T_{\text{пл}}$  100—105 °C (разл.).

Найдено, %: C 61,2, H 6,4, N 11,7. Вычислено для  $\text{CuC}_{38}\text{H}_{44}\text{N}_6\text{O}_5$ , %: C 62,6, H 6,00, N 11,5. Монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа, были получены медленной кристаллизацией из этанола.

Уточнение параметров элементарной ячейки соединения  $\text{Cu}(\text{L}^{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}})_2(\text{H}_2\text{O})$  и измерение интенсивностей дифракционных отражений проведено по стандартной методике (автоматический дифрактометр Enraf Nonius CAD-4, графитовый монохроматор,  $\lambda\text{MoK}\alpha$ ,  $\theta/2\theta$ -сканирование с переменной скоростью). Пересчет  $I_{hkl}$  в  $F_{hkl}$  проведен с учетом факторов Лорентца и поляризации. Структура комплекса решена с использованием программы SIR-97 [8], уточнение координат атомов проведено полноматричным МНК в анизотропном приближении по комплексу программ SHELX-97 [9]. Экспериментальные данные для комплекса даны в табл. 1, окончательные значения координат атомов и тепловых параметров  $U_{\text{экв}}$  приведены в табл. 2, основные длины связей и валентные углы — в табл. 3. Структура комплекса депонирована в Кембриджскую базу структурных данных (CCDC 600234).

Т а б л и ц а 2

Координаты атомов ( $\times 10^4$ ) и эквивалентные тепловые параметры (Å<sup>2</sup> × 10<sup>3</sup>) для  $\text{Cu}(\text{L}^{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}})_2(\text{H}_2\text{O})$ 

Атом	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{экв}}^*$	Атом	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{экв}}^*$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Cu	1475(1)	1370(1)	8038(1)	40(1)	O(3)	2851(3)	-7(3)	8636(3)	50(1)
O(1)	-1(3)	2613(3)	7495(3)	49(1)	N(4)	1360(3)	1221(3)	9589(3)	38(1)
N(1)	1419(3)	1303(3)	6588(3)	38(1)	N(5)	746(3)	1547(3)	11037(3)	47(1)
N(2)	1757(4)	709(3)	5268(3)	49(1)	O(4)	148(3)	1993(3)	11596(3)	66(1)
O(2)	2188(4)	130(3)	4766(3)	69(1)	C(19)	3509(4)	-558(4)	9540(4)	39(1)
C(1)	-489(4)	3331(4)	6521(4)	41(1)	C(20)	4616(4)	-1526(4)	9647(4)	51(1)
C(2)	-1522(4)	4398(4)	6368(4)	50(1)	C(21)	4436(5)	-2755(4)	10195(5)	67(2)
C(3)	-2737(5)	4184(5)	6392(5)	68(2)	C(22)	5576(5)	-3720(5)	10397(5)	61(2)

## О к о н ч а н и е т а б л . 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C(4)	-3749(5)	5304(5)	6146(5)	61(2)	C(23)	5975(8)	-4038(8)	9634(7)	135(4)
C(5)	-4306(6)	6041(6)	5114(5)	79(2)	C(24)	7059(9)	-4927(8)	9834(8)	146(4)
C(6)	-5221(6)	7080(6)	4889(6)	87(2)	C(25)	7684(6)	-5519(6)	10817(8)	94(2)
C(7)	-5570(6)	7380(6)	5643(7)	98(3)	C(26)	7335(7)	-5204(7)	11564(7)	112(3)
C(8)	-5015(8)	6666(8)	6668(8)	144(4)	C(27)	6273(6)	-4321(6)	11363(6)	91(2)
C(9)	-4082(7)	5611(8)	6933(6)	124(3)	C(28)	3236(4)	-350(4)	10429(4)	43(1)
C(10)	-171(4)	3159(4)	5618(4)	40(1)	C(29)	4088(5)	-1051(5)	11376(5)	62(2)
C(11)	-802(5)	4072(4)	4571(4)	54(1)	N(6)	4820(4)	-1609(6)	12087(4)	93(2)
N(3)	-1314(5)	4837(4)	3762(4)	84(2)	C(30)	2160(4)	498(4)	10436(4)	38(1)
C(12)	716(4)	2110(4)	5706(4)	37(1)	C(31)	1878(4)	593(4)	11474(4)	42(1)
C(13)	849(4)	1883(4)	4727(4)	46(1)	C(32)	2771(5)	1016(6)	11872(5)	73(2)
C(14)	1379(6)	2753(5)	3776(5)	71(2)	C(33)	1671(5)	-530(5)	12411(4)	64(2)
C(15)	-264(5)	1778(5)	4308(5)	67(2)	C(34)	393(4)	2011(4)	9859(4)	39(1)
C(16)	2238(4)	356(4)	6384(4)	43(1)	C(35)	-837(4)	1876(5)	9735(4)	56(1)
C(17)	3518(4)	432(5)	6348(5)	60(1)	C(36)	430(5)	3308(4)	9243(4)	55(1)
C(18)	2122(5)	-881(4)	7162(4)	53(1)	O(1W)	2592(3)	2640(3)	7488(3)	64(1)

$$*U_{\text{эв}} = 1/3(U_{11}+U_{22}+U_{33}).$$

## Т а б л и ц а 3

Основные длины связей  $d$  (Å) и валентные углы  $\omega$  (град.) для  $\text{Cu}(\text{L}^{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}})_2(\text{H}_2\text{O})$

Связь	$d$	Связь	$d$	Угол	$\omega$
Cu—O(1)	1,898(3)	N(2)—C(13)	1,467(5)	O(1)—Cu—O(3)	173,33(16)
Cu—O(3)	1,909(3)	N(3)—C(11)	1,130(6)	O(1)—Cu—N(1)	88,95(14)
Cu—N(1)	2,054(4)	N(4)—C(30)	1,297(6)	O(3)—Cu—N(1)	90,31(14)
Cu—N(4)	2,064(4)	N(4)—C(34)	1,484(5)	O(1)—Cu—N(4)	90,78(14)
Cu—O(1W)	2,244(4)	N(5)—O(4)	1,268(5)	O(3)—Cu—N(4)	88,79(14)
O(1)—C(1)	1,261(5)	N(5)—C(31)	1,456(5)	N(1)—Cu—N(4)	169,83(15)
N(1)—C(12)	1,288(5)	N(5)—C(34)	1,472(6)	O(1)—Cu—O(1W)	93,62(14)
N(1)—C(16)	1,494(5)	N(6)—C(29)	1,125(6)	O(3)—Cu—O(1W)	93,05(14)
N(2)—O(2)	1,263(5)			N(1)—Cu—O(1W)	95,20(16)
N(2)—C(16)	1,466(6)			N(4)—Cu—O(1W)	94,96(15)

Согласно данным порошковой дифрактометрии, кристаллическая структура монокристалла, отобранного для рентгеноструктурного эксперимента, идентична строению массы образца.

## ОПИСАНИЕ СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСА

Молекулярное строение комплекса представлено на рис. 1. Окружение атома меди, находящегося в общем положении, сформировано двумя атомами азота и двумя атомами кислорода енаминокетонных фрагментов, образующими слегка искаженный квадрат ( $\text{Cu—O}_{\text{cp}} = 1,90 \text{ \AA}$ ,  $\text{Cu—N}_{\text{cp}} = 2,06 \text{ \AA}$ , валентные углы близки к  $90^\circ$ ). Одна из аксиальных позиций занята атомом кислорода координированной молекулы воды ( $\text{Cu—O1w} = 2,24 \text{ \AA}$ ). Координационный квадрат плоский в пределах  $0,03 \text{ \AA}$ , атом меди отклоняется от среднеквадратичной плоскости на  $0,16 \text{ \AA}$  в сторону атома O1w. Направление связи  $\text{Cu—O1w}$  хорошо совпадает с нормалью к плоскости координационного квадрата (отклонение  $0,3^\circ$ ). Длины связей и валентные углы в лигандах обычные (CCDC ver. 5.25 [10]).

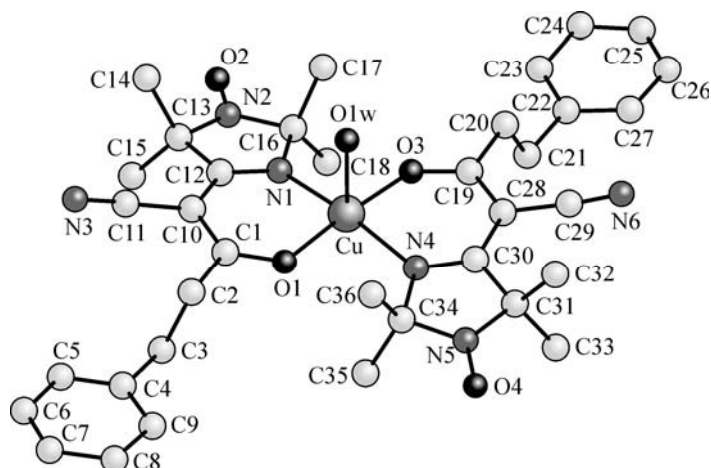


Рис. 1. Структура молекулы и нумерация атомов для  $\text{Cu}(\text{L}^{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}})_2(\text{H}_2\text{O})$  (атомы водорода опущены)

Координированные молекулы воды образуют водородные связи с нитрильными группами соседних молекул ( $\text{O}\dots\text{N}$  2,88, 2,90 Å). За счет этого в структуре комплекса образуются цепочки, тянущиеся в направлении [011] (рис. 2).

На рис. 2 также можно видеть, что плоскости бис-хелатов и фенильных фрагментов существенно копланарны,

а сами молекулы уложены почти параллельно друг другу. Если ограничиться рассмотрением только фенильных фрагментов, то в ближайшем окружении произвольного фенильного кольца (кольцо *A* на рис. 3, *a*) находятся еще два кольца, одно из которых симметрично независимо (кольцо *B*), а другое получено за счет центра инверсии (кольцо *C*). Межплоскостной угол между независимыми фенильными кольцами составляет  $12^\circ$ , при этом расстояние от плоскости фенильного кольца *A* до центра фенильного кольца *B* составляет 3,40 Å, а между плоскостями centrosymmetricheskikh фрагментов — 3,56 Å. Несмотря на параллельность фенильных фрагментов и небольшие расстояния между плоскостями, вероятно, между фрагментами нет заметных стэкинг-взаимодействий, так как кольца сдвинуты относительно друг друга (см. рис. 3, *b*).

Любопытной особенностью строения  $\text{Cu}(\text{L}^{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}})_2(\text{H}_2\text{O})$  является отсутствие дополнительной координации нитрильных или нитроксильных групп соседних молекул — во всех других бисхелатах  $\text{CuL}_2^{\text{R}}$ , имеющих плоско-квадратную координацию центрального атома, она дополняется до 4+2 донорными группами соседних молекул. Вместо этого в координационный узел  $\text{Cu}(\text{L}^{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}})_2(\text{H}_2\text{O})$  включается молекула воды и реализуется координация 4+1. Причина этого, очевидно, лежит в стерических характеристиках заместителя  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$  в лиганде. Под-

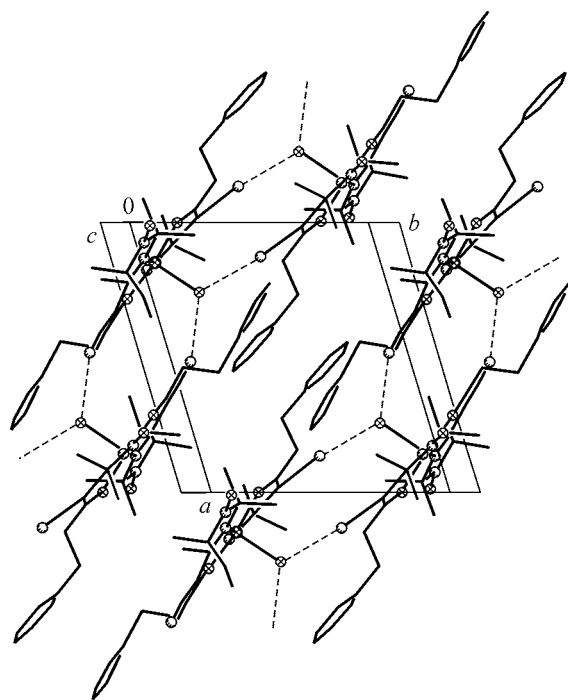


Рис. 2 (слева). Цепочки молекул  $\text{Cu}(\text{L}^{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}})_2(\text{H}_2\text{O})$ , связанных водородными связями (пунктир)

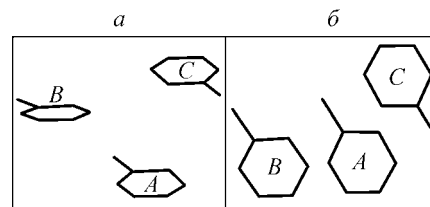


Рис. 3. Взаимная ориентация фенильных колец в структуре  $\text{Cu}(\text{L}^{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}})_2(\text{H}_2\text{O})$

робный анализ влияния заместителя в енаминокетоновом фрагменте на супрамолекулярную организацию комплексов меди(II) с нитрилзамещенными енаминокетонами нитроксильного радикала 3-имидазолина будет предметом отдельного сообщения.

Авторы выражают признательность И.В. Королькову (ИНХ СО РАН) за проведение рентгенофазового эксперимента.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Burdukov A.B., Ovcharenko V.I., Guschin D.A. et al.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2000. – **334**. – P. 395 – 404.
2. *Burdukov A., Shvedenkov Yu., Pervukhina N., Reznikov V.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2005. – P. 1776 – 1780.
3. *Burdukov A.B., Guschin D.A., Reznikov V.A. et al.* *Challenges for Coordination Chemistry in the New Century* / Eds. M. Melnik, A. Sirota. – Bratislava: STU Press, 2001. – P. 121 – 126.
4. *Shvedenkov Yu., Ikorskii V., Guschin D. et al.* // *Polyhedron.* – 2001. – **20**. – P. 1207 – 1213.
5. *Резников В.А., Уржунцева И.А., Володарский Л.Б.* // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* – 1991. – № 3. – С. 682 – 686.
6. *Резников В.А., Резникова Т.И., Володарский Л.Б.* // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук.* – 1982. – Вып. 5. – № 12. – С. 128 – 135.
7. *Резников В.А., Багрянская И.Ю., Гатилов Ю.В.* // *Изв. РАН. Сер. хим.* – 2000. – № 5. – С. 901 – 907.
8. *Altomare A., Burla M. C., Camalli M. et al.* // *J. Appl. Crystallogr.* – 1999. – **32**. – P. 115 – 119.
9. *Sheldrick G.M.* *SHELX-97 Release 97-2.* Germany: University of Göttingen, 1998.
10. *Allen F.H., Kennard O.* // *Chemical Design Automation News.* – 1993. – **8**. – P. 31 – 37.