

УДК 541.49:548.736:538.214

**СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА
НОВОГО КОМПЛЕКСА ХЛОРИДА МЕДИ(II)
С 3-(ГИДРОКСИИМИНОМЕТИЛ)-5-(2,5-ДИМЕТИЛФЕНИЛ)ИЗОКСАЗОЛОМ**

© 2010 О.Г. Шакирова¹, Н.В. Куратьева¹, Л.Г. Лавренова^{1,2*}, А.С. Богомяков³,
С.К. Петкевич⁴, В.И. Поткин⁴

¹ Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

² Новосибирский государственный университет

³ Учреждение Российской академии наук Институт "Международный томографический центр" СО РАН, Новосибирск

⁴ Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск

Статья поступила 27 июля 2009 г.

Разработана методика синтеза комплекса хлорида меди(II) с 3-(гидроксииминометил)-5-(2,5-диметилфенил)изоксазолом (L) состава $[Cu_2L_2(\mu-Cl)_2Cl_2]$, методом РСА определена его молекулярная и кристаллическая структура. Изучение зависимости $\mu_{эфф}(T)$ в диапазоне температур 2—300 К показало, что обменные взаимодействия между неспаренными электронами меди(II) имеют антиферромагнитный характер.

Ключевые слова: комплекс меди(II), 3-(гидроксииминометил)-5-(2,5-диметилфенил)изоксазол, кристаллическая структура, эффективный магнитный момент.

ВВЕДЕНИЕ

Производные изоксазола эффективно используются в направленном синтезе различных типов органических соединений, конструировании конденсированных гетероциклических и стероидных систем [1—3]. Изоксазольный гетероцикл входит в состав большого числа биомолекул: цитостатических агентов, антиконвульсантов, пестицидов и других биоактивных веществ [4—7]. Высокий синтетический потенциал замещенных изоксазолов и широкий спектр биологической активности, обнаруженной у его производных, стимулируют устойчивый интерес к химии изоксазолов и к синтезу новых представителей этого класса веществ.

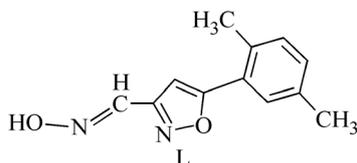
Комплексообразование металлов с изоксазолами изучено недостаточно. В одной из первых работ были синтезированы комплексы перхлоратов и тетрафтороборатов M(II) с незамещенным изоксазолом (Iz) состава $M(Iz)_6(BF_4)_2$ (M = Mn(II), Fe(II), Co(II), Cd(II)), $Fe(Iz)_6(ClO_4)_2$ и $Cu(Iz)_4(BF_4)_2$ [8]. В соединении $Fe(Iz)_6(ClO_4)_2$ обнаружен спиновый переход $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$. Работа по синтезу комплексов с незамещенным изоксазолом была продолжена авторами [9]. Подтвержден состав комплексов перхлората и тетрафторобората железа(II) с Iz и синтезировано соединение железа(III) состава $[Fe_3O(OAc)_6(Iz)_6](ClO_4)_2$. Исследование магнитных свойств показало, что в $Fe(Iz)_6(BF_4)_2$ наблюдается двухступенчатый спиновый переход.

В ряде работ [10—12] и обзоре [13] приводятся данные по исследованию комплексообразования металлов с замещенными производными изоксазола. Так, синтезированы и изучены соединения меди(II) с 3,5-диметилизоксазолом [10] и 3-амино-5-метилизоксазолом [11, 12], комплексы платины(II) с 5-метилизоксазолом и кобальта(II) с 3-амино-5-метилизоксазолом

* E-mail: ludm@niic.nsc.ru

[13]. С помощью данных РСА показано, что как незамещенный, так и исследованные замещенные изоксазолы координируются к металлу как монодентатные лиганды атомом азота гетероцикла.

Сведения о комплексообразовании металлов с 3-(гидроксииминометил)-5-(2,5-диметилфенил)изоксазолом (L) в литературе отсутствуют. Представлялось целесообразным начать работу по синтезу и исследованию соединений металлов с данным лигандом:



Целью данной работы явилось изучение координационных возможностей лиганда, синтез нового комплекса хлорида меди(II) с L и его физико-химическое исследование.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза использовали $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ квалификации "х.ч.", ацетон квалификации "ч.д.а."

Синтез L. Смесь 25 ммоль (5,41 г) 1-(2,5-диметилфенил)-3,4,4-трихлор-3-бутен-1-она и 126 ммоль (4,16 г) NH_2OH в 50 мл метанола кипятили 15 ч, после чего выливали в воду со льдом, осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили в вакууме и перекристаллизовывали из хлороформа. Выход продукта составлял 75 %, его физико-химические свойства соответствовали опубликованным [14].

Синтез $[Cu_2L_2(\mu-Cl)_2Cl_2]$. К раствору 2 ммоль соли $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,34 г) в 20 мл ацетона быстро прибавляли раствор 2 ммоль (0,40 г) L в 10 мл ацетона. Осадок светло-зеленого цвета образовывался через 1—2 мин после смешивания исходных растворов. Раствор с осадком выдерживали при перемешивании на магнитной мешалке в течение 0,5 ч. Осадок отфильтровывали, промывали ацетоном, высушивали в эксикаторе над ангидроном. Выход соединения составлял ~60 %.

Элементный анализ на С, Н, N выполняли в лаборатории микроанализа НИОХ СО РАН на анализаторе Carlo-Erba 1106 по стандартной методике. Анализ на содержание меди проводили трилонометрически после разложения проб при нагревании в смеси концентрированных H_2SO_4 и $HClO_4$ (1:2). Найдено, %: С 41,6, Н 3,9, N 8,3, Cu 18,0. Для $C_{24}H_{24}N_4O_4Cl_4Cu_2$ вычислено, %: С 41,1, Н 3,5, N 8,0, Cu 18,1.

Монокристаллы комплекса, пригодные для рентгеноструктурного анализа, получены путем медленной кристаллизации из маточного раствора в течение недели. Для исследования был отобран кристалл с размерами 0,14×0,13×0,12 мм.

Методики исследований. Рентгеноструктурный анализ (РСА) комплексов проведен по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенном двухкоординатным CCD-детектором, при температуре 150(2) К с использованием излучения молибденового анода ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) и графитового монохроматора. Интенсивности отражений измерены методом ϕ -сканирования узких ($0,5^\circ$) фреймов. Поглощение учтено эмпирически по программе SADABS. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXTL [15]. Атомы водорода уточнены в приближении жесткого тела.

Результаты рентгеноструктурного эксперимента зарегистрированы в Кембриджском банке структурных данных под номером CCDC 741928. Данные могут быть запрошены по адресу www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif. Основные параметры структурного эксперимента приведены в табл. 1, избранные длины связей и величины валентных углов — в табл. 2.

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнен на дифрактометре PHILIPS-PW1700, CuK_α -излучение, Ni-фильтр, сцинтилляционный детектор, шаг $0,015^\circ$, диапазон измерений 2θ от 5 до 60° .

Кристаллографические данные и условия дифракционного эксперимента для $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2]$

Брутто-формула	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{CuN}_2\text{O}_2$
Молекулярный вес	350,68
Сингония	Триклинная
Пространственная группа	$P-1$
Параметры ячейки: $a, b, c, \text{Å}$	7,6873(4), 8,1072(4), 11,1907(6)
$\alpha, \beta, \gamma, \text{град.}$	105,354(2), 92,998(1), 90,881(2)
Объем Å^3 ; Z	671,31(6); 2
Плотность (расчетная), г/см^3	1,735
Коэффициент поглощения, мм^{-1}	2,022
$F(000)$	354
Угол сканирования θ , град.	1,89—27,50
Полнота сбора данных ($\theta = 25,00^\circ$)	0,94
Диапазон h, k, l	$-9 \leq h \leq 9, -6 \leq k \leq 10, -14 \leq l \leq 13$
Число измер. / независ. рефлексов	4995 / 2870 [$R(\text{int}) = 0,0112$]
Число рефлексов / огр. / параметров	2870 / 0 / 174
S -фактор по F^2	1,087
R -фактор [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0229, wR2 = 0,0601$
R -фактор (все данные)	$R1 = 0,0281, wR2 = 0,0618$
Макс. и мин. остаточной эл. плотности, e/Å^3	0,570 и $-0,279$

Измерения проводили при комнатной температуре, в качестве внешнего стандарта использовали порошок кремния ($a = 5,4309 \text{ Å}$).

Магнитная восприимчивость поликристаллического образца исследовали с использованием систем изучения магнитных свойств соединений MPMS-5S и MPMS-XL фирмы "Quantum Design" в интервале 2—300 К в магнитном поле до 5 кЭ. При вычислении молярной магнитной восприимчивости (χ) учитывали диамагнетизм атомов по аддитивной схеме Паскаля. В пара-

Некоторые длины связей $d, \text{Å}$ и валентные углы ω , град. структуры $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2]$

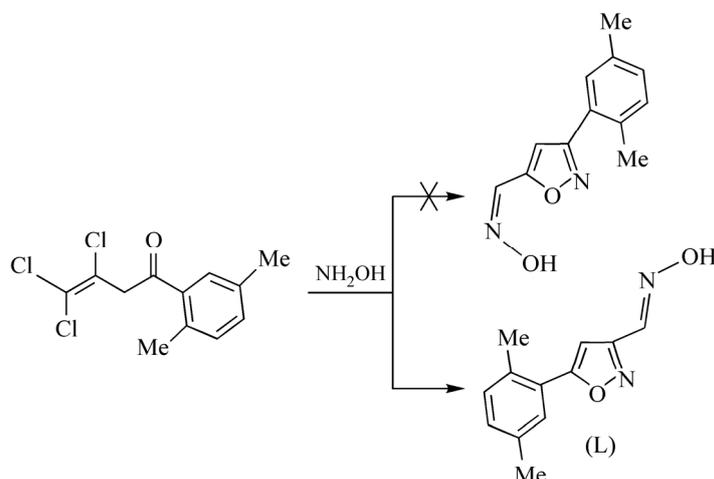
Связь	d	Связь	d	Угол	ω
Cu(1)—N(1)	2,0090(15)	C(3)—C(4)	1,366(3)	N(1)—Cu(1)—N(2)	76,15(6)
Cu(1)—N(2)	2,0581(16)	C(4)—O(1)	1,370(2)	N(1)—Cu(1)—Cl(2)	93,86(5)
Cu(1)—Cl(1)	2,2770(5)	C(4)—C(11)	1,466(2)	N(2)—Cu(1)—Cl(2)	167,11(5)
Cu(1)—Cl(2)	2,2128(5)	C(11)—C(12)	1,399(3)	N(1)—Cu(1)—Cl(1)	162,77(5)
Cu(1)—Cl(1)#1	2,6706(5)	C(12)—C(13)	1,394(3)	N(2)—Cu(1)—Cl(1)	89,80(5)
O(1)—N(1)	1,3812(18)	C(13)—C(17)	1,501(3)	Cl(2)—Cu(1)—Cl(1)	98,44(2)
N(1)—C(2)	1,311(2)	C(13)—C(14)	1,400(3)	N(1)—Cu(1)—Cl(1)#1	101,06(5)
C(2)—C(1)	1,465(2)	C(14)—C(15)	1,372(3)	N(2)—Cu(1)—Cl(1)#1	90,34(5)
C(1)—N(2)	1,284(3)	C(15)—C(16)	1,402(3)	Cl(2)—Cu(1)—Cl(1)#1	99,69(2)
N(2)—O(2)	1,3656(19)	C(16)—C(18)	1,495(3)	Cl(1)—Cu(1)—Cl(1)#1	88,769(17)
C(2)—C(3)	1,401(2)	C(16)—C(11)	1,415(3)	Cu(1)—Cl(1)—Cu(1)#1	91,232(17)

Операции симметрии: #1 $x+1, -y+2, -z+2$.

магнитной области определяли эффективный магнитный момент по уравнению $\mu_{эфф} = \left(\frac{3k}{N\beta^2} \cdot \chi T \right)^{1/2} \approx (8\chi T)^{1/2}$, где k — постоянная Больцмана; N_A — число Авогадро; β — магнетон Бора; χ — значение молярной магнитной восприимчивости, исправленной на диамагнетизм атомов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3-(гидроксииминометил)-5-(2,5-диметилфенил)изоксазол легко получают конденсацией с гидросиламином доступного 1-(2,5-диметилфенил)-3,4,4-трихлор-3-бутен-1-она — продукта превращений промышленного трихлорэтилена [14]. Сравнение структуры лиганда в полученном комплексе со структурой соответствующего изоксазола, приведенной на основании имевшихся спектральных данных в оригинальной статье [14], показывает что ее авторами в действительности было синтезировано производное изоксазола изомерного строения (L), данные ИК и ЯМР 1H спектров которого не противоречили первоначально приписанной структуре.



Комплекс $Cu(II)$ с L получен путем взаимодействия ацетоновых растворов меди(II) и лиганда по реакции:

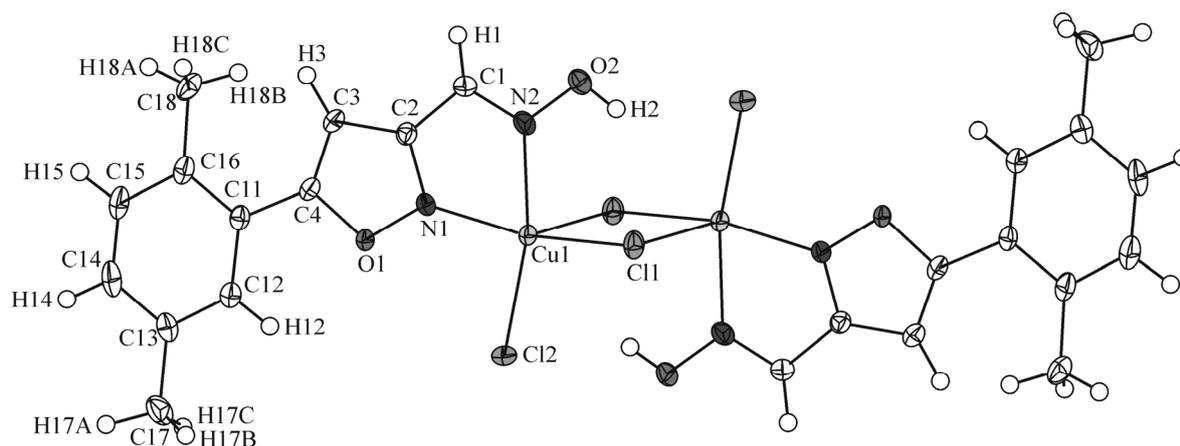
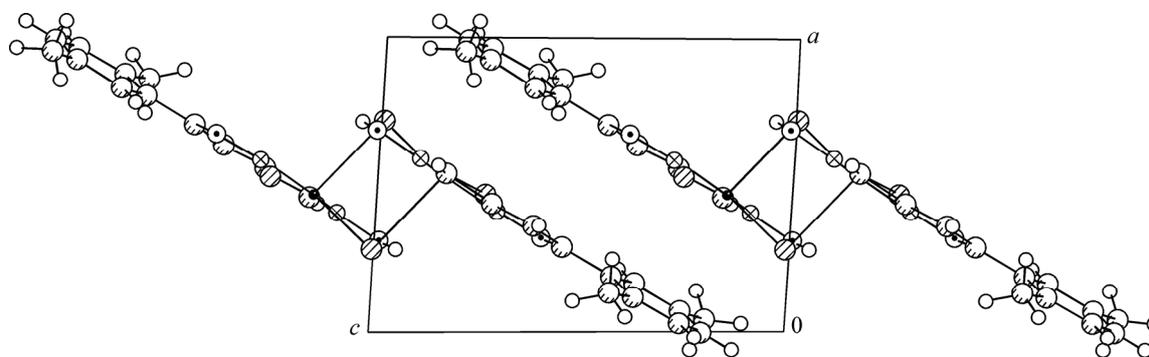


В процессе разработки методики синтеза комплекса использовали различные соотношения металл—лиганд: 1:1, 1:2 и 1:3. Элементный анализ полученных фаз показал, что при всех соотношениях M и L выпадает фаза одного состава. Комплекс хорошо растворим в этаноле, изопропанол, ацетоне, CH_2Cl_2 , нерастворим в бензоле, толуоле.

По данным РСА лиганд координируется к меди(II) по бидентатно-циклическому типу атомами азота гетероцикла и оксимной группировки с образованием пятичленного металлоцикла CuN_2C_2 . При комплексообразовании не наблюдается диссоциации гидроксогруппы, к металлу координируется нейтральная молекула L. Координационный полиэдр достраивается до почти правильной квадратной пирамиды атомами хлора, узел CuN_2Cl_3 (рис. 1). Два атома меди связаны двумя атомами хлора с образованием димера. Таким образом, один из атомов хлора каждого иона меди является концевым, другой — мостиковым. Лиганды располагаются в одной плоскости, что приводит к плотной упаковке димерных молекул в пространстве (рис. 2).

Дифрактограмма полученного комплекса хорошо согласуется с рассчитанной из данных РСА, что свидетельствует о соответствии исследованного монокристалла и синтезированной поликристаллической фазы.

Зависимость $\mu_{эфф}(T)$ для комплекса хлорида меди(II) с L представлена на рис. 3. Высокотемпературное значение $\mu_{эфф}$ составляет 2,73 м.Б., что хорошо согласуется с теоретическим

Рис. 1. Структура димера $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2]$ Рис. 2. Упаковка димерных молекул $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2]$ в пространстве

чисто спиновым значением 2,70 м.Б. для двух не взаимодействующих парамагнитных центров со спином $S = 1/2$ и $g = 2,2$. При понижении температуры до 20 К величина $\mu_{\text{эфф}}$ практически не меняется. Ниже 20 К происходит резкое уменьшение величины $\mu_{\text{эфф}}$, что указывает на наличие антиферромагнитных обменных взаимодействий. Оценку параметров обменных взаимодействий проводили с использованием модели обменно-связанных димеров [16] с учетом межкластерных обменных взаимодействий [17]. Полученные значения обменного параметра J/k , межмолекулярного взаимодействия $z'J'/k$ и g -фактора равны $-1,6$ К, $0,26$ К и $2,2$ соответственно.

Таким образом, синтезировано новое комплексное соединение меди(II) с неизученным ранее производным изоксазола. Показано, что комплекс имеет димерное строение и является магнитно-активным.

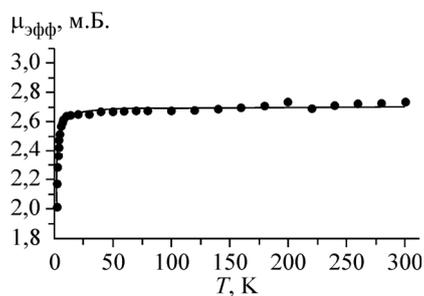


Рис. 3. Зависимость эффективного магнитного момента от температуры. Точки — экспериментальные значения, сплошная линия — расчет

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хрунач В.А., Жабинский В.Н., Ольховик В.К. и др. // Журн. орган. химии. – 1996. – **32**, № 6. – С. 841 – 844.
2. Dondoni A., Giovannini P.P., Massi A. // *Organ. Lett.* – 2004. – **6**, N 17. – P. 2929 – 2932.
3. Wankhede K.S., Vaidya V.V., Sarang P.S. et al. // *Tetrahedron Lett.* – 2008. – **49**, N 13. – P. 2069 – 2073.
4. Poma P., Notarbartolo M., Labbozzetta M. et al. // *Int. J. Mol. Med.* – 2007. – **20**, N 3. – P. 329 – 335.
5. Stefan H., Feuerstein T.J. // *Pharmacology and Therapeutics.* – 2007. – **113**, N 1. – P. 165 – 183.
6. Vicentini C.B., Romagnoli C., Andreotti E., Mares D. // *J. Ag. Food Chem.* – 2007. – **55**, N 25. – P. 10331 – 10338.
7. Yamamoto T., Fujita K., Asari S. et al. // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2007. – **17**, N 13. – P. 3736 – 3740.
8. Driessen W.L., van der Voort P.H. // *Inorg. Chim. Acta.* – 1977. – **21**, N 2. – P. 217 – 222.
9. Hibbs W., van Koninsbruggen P.J., Arif A.M. et al. // *Inorg. Chem.* – 2003. – **42**, N 18. – P. 5645 – 5653.
10. Oliver K.J., Waters T.N., Cook D.F., Rickard C.E.F. // *Inorg. Chim. Acta.* – 1977. – **24**, N 1. – P. 85 – 89.
11. Zameeruddin S., Sastry B.A. // *Polyhedron.* – 1993. – **22**, N 11. – P. 1427 – 1429.
12. Гарновский Д.Ф., Анцышкина А.С., Садиков Г.Г. и др. // Журн. структур. химии. – 2000. – **41**, № 3. – С. 572 – 580.
13. Munsey M.S., Natale N.R. // *Coord. Chem. Rev.* – 1991. – **109**, N 2. – P. 251 – 281.
14. Петкевич С.К., Поткин В.И., Кабердин Р.В. // Журн. орган. химии. – 2004. – **40**, № 8. – С. 1194 – 1197.
15. Bruker AXS Inc. (2004). APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), SADABS (Version 2.11) and SHELXTL (Version 6.12). – Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA.
16. Калинин В.Т., Ракитин Ю.В. Введение в магнетохимию. Метод статической магнитной восприимчивости. – М.: Наука, 1980.
17. Ginsberg A.P., Lines M.E. // *Inorg. Chem.* – 1972. – **11**, N 12. – P. 2289 – 2290.