

УДК 541.49:548.736

**ДИФРАКЦИОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ  
ХЛОРИДА МЕДИ(II) С N<sup>1</sup>,N<sup>2</sup>-БИС(5-МЕТИЛПИРИДИН-2-ИЛ)ОКСАЛАМИДОМ**

© 2011 Д.А. Пирязев<sup>1,2</sup>, А.С. Жилин<sup>1,2</sup>, А.И. Смоленцев<sup>1</sup>, А.В. Вировец<sup>1</sup>,  
С.Ф. Василевский<sup>3</sup>, Л.Г. Лавренова<sup>1,2\*</sup>

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

<sup>2</sup>НИИ Новосибирский государственный университет

<sup>3</sup>Учреждение Российской академии наук Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 29 апреля 2010 г.

Получены полимерные комплексные соединения хлорида меди(I) с N<sup>1</sup>,N<sup>2</sup>-бис(5-метилпиридин-2-ил)-оксаламидом (L) состава [Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>L<sub>2</sub>]<sub>∞</sub> (1) и хлорида меди(II) с L состава {[Cu<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)Cl<sub>2</sub>L](L)·2H<sub>2</sub>O}<sub>∞</sub> (2). Комплексы изучены с помощью методов РФА и РСА. Установлено, что в процессе реакции L с хлоридом меди(II) при образовании комплекса **1** наблюдается восстановление меди(II) до меди(I), а образование комплекса **2** сопровождается гидролизом лиганда.

**Ключевые слова:** N<sup>1</sup>,N<sup>2</sup>-бис(5-метилпиридин-2-ил)оксаламид, комплексы, координационные полимеры, медь(II), РСА, РФА.

**ВВЕДЕНИЕ**

Полиазотсодержащие гетероциклические соединения являются перспективным классом лигандов для синтеза комплексных соединений, обладающих интересными магнитными свойствами. Так, в комплексах кобальта(II), никеля(II) и меди(II) наблюдаются обменные взаимодействия между ионами металлов ферро- и антиферромагнитного характера [ 1, 2 ]. В ряде комплексов металлов первого переходного ряда с электронной конфигурацией *d*<sup>4</sup>—*d*<sup>7</sup> в октаэдрическом поле лигандов под воздействием внешних условий — температуры, давления или света определенной длины волны — происходит обратимый переход из низкоспинового (НС) в высокоспиновое (ВС) состояние [ 3—5 ]. Комплексы, обладающие свойством "бистабильности", представляют интерес как для развития теории, так и для практического использования [ 6, 7 ]. Наиболее перспективным классом магнитно-активных соединений являются комплексы железа(II) с полиазотсодержащими лигандами, в частности, с производными пиразола, 1,2,4-триазола и тетразола. Многие из них претерпевают резкий спиновый переход <sup>1</sup>A<sub>1</sub> ↔ <sup>5</sup>T<sub>2</sub>, который сопровождается термохромизмом (изменение цвета розовый (НС форма) ↔ белый (ВС форма)) [ 8 ]. Кроме того, полиазотсодержащие соединения и их комплексы с металлами обладают биологической активностью широкого спектра действия [ 9—14 ].

В настоящее время предпринимаются усилия по расширению круга азотсодержащих лигандов. В этой связи большой интерес представляют производные бис(пиридин-2-ил)-оксаламида, обладающие развитой π-системой.

В данной работе изучены комплексы с N<sup>1</sup>,N<sup>2</sup>-бис(5-метилпиридин-2-ил)-оксаламидом (L):

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



В литературе ранее были описаны получение и химические свойства его аналога L' [ 15, 16 ]:



Авторы [ 15, 16 ] отмечают широкие возможности использования этого лиганда для получения координационных полимеров в процессе самоорганизации твердого тела. Ими были изучены комплексы L' только с одним металлом — серебром(I).

Целью настоящей работы являлось исследование кристаллических продуктов реакции лиганда L (аналога L', содержащего метильные группы в пятых положениях пиридиновых колец) с хлоридом меди(II) в смеси растворителей этанол—ацетон (1:5) методами рентгеноструктурного (РСА) и рентгенофазового (РФА) анализов.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез N<sup>1</sup>,N<sup>2</sup>-бис(5-метилпиридин-2-ил)оксаламида.** К 1,08 г (0,01 моль) 2-амино-5-метилпиридина в 10 мл сухого бензола прикапывали раствор 0,64 г (0,005 моль) (COCl)<sub>2</sub>. Реакционную массу перемешивали в течение 30 мин, добавляли 20 мл этилацетата и обрабатывали насыщенным раствором бикарбоната натрия до слабощелочной среды. Органический слой отделяли, высушивали сульфатом натрия, отфильтровывали от осушителя. Растворители отгоняли в вакууме, сухой остаток перекристаллизовывали из этилацетата, получали 1,0 г кристаллов белого цвета. Выход 60,9 %, T<sub>пл</sub> 213,5—214,5 °С.

**Синтез комплексов и получение монокристаллов.** Раствор 0,5 ммоль L в ацетоне прибавляли к раствору 0,25 ммоль CuCl<sub>2</sub> в этаноле. Полученный раствор упаривали на водяной бане до половины первоначального объема. При медленной кристаллизации из раствора выпали кристаллы двух типов: желтого и голубовато-зеленого цветов. Их состав и строение определяли методом РСА, для чего кристаллы отбирали под микроскопом непосредственно из образца.

**РСА 1 и 2.** Дифракционное исследование монокристаллов выполняли при температуре 100 К на автоматическом дифрактометре Bruker X8 Apex, оснащенный двухкоординатным CCD-детектором и низкотемпературной приставкой Kryoflex. Дифракционные данные получали по стандартной методике. Кристаллографические характеристики и детали дифракционного эксперимента приведены в табл. 1. Поглощение учтено полуэмпирически по программе SADABS [ 17 ]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропном приближении с помощью комплекса программ SHELXTL [ 18 ]. Положения атомов водорода при атомах углерода рассчитаны геометрически и уточнены в приближении жесткого тела ("метод наездника"), остальные (в том числе принадлежащие сольватной молекуле воды в 2) локализованы из разностных синтезов электронной плотности и уточнены в изотропном приближении. Детали дифракционных экспериментов приведены в табл. 1, основные длины связей и величины валентных углов — в табл. 2 и 3. Эллипсоиды тепловых колебаний атомов структур 1 и 2 приведены на рис. 1.

**РФА** выполнен на дифрактометре PHILIPS-PW1700, CuK<sub>α</sub>-излучение, графитовый монохроматор, сцинтилляционный детектор, шаг 0,02°, диапазон измерений 2θ от 5 до 35°. Измере-

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур 1 и 2

Параметр	1	2
Формула	$\text{CuClCl}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$	$\text{CuClCl}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_5$
Мол. масса	369,28	431,31
Температура, К	100,0(2)	100,0(2)
Излучение ( $\lambda$ , Å)	$\text{MoK}_\alpha$ (0,71073)	$\text{MoK}_\alpha$ (0,71073)
Сингония	Триклинная	Триклинная
Пр. гр.	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>Z</i>	2	2
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	8,3829(6), 9,0841(7), 10,0175(6)	6,4577(2), 8,8822(3), 15,0150(5)
$\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ , град.	91,757(3), 92,424(2), 107,182(2)	102,417(2), 95,6430(10), 95,482(2)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	727,40(9)	830,96(5)
$d_{\text{выч}}$ , г/см <sup>3</sup>	1,686	1,724
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	1,697	1,512
<i>F</i> (000)	376	440
Размеры кристалла, мм	0,34×0,20×0,05	0,11×0,11×0,03
Цвет	Желтый	Голубой
Область сбора данных по $\theta$ , град.	2,04—31,04	1,40—31,29
Интервалы индексов отражений	$-11 \leq h \leq 11$ , $-12 \leq k \leq 12$ , $-14 \leq l \leq 11$	$-9 \leq h \leq 7$ , $-12 \leq k \leq 11$ , $-20 \leq l \leq 21$
Измерено / независ. отражений	8926 / 3737 ( $R_{\text{int}} = 0,0240$ )	11357 / 4612 ( $R_{\text{int}} = 0,0254$ )
Отражений с $I \geq 2\sigma(I)$	3004	3709
Метод уточнения	Полноматричный МНК по $F^2$	Полноматричный МНК по $F^2$
Число уточняемых параметров	209	253
$R_1$ ( $I \geq 2\sigma(I)$ )	0,0379	0,0333
$wR_2$ (все отражения)	0,0990	0,1000
GOOF (все отражения)	1,051	1,120
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å <sup>3</sup>	-0,600/0,972	-0,570/0,821

Т а б л и ц а 2

Длины связей и некоторые валентные углы в 1

Связь	Длина, Å	Угол	Величина, град.	Угол	Величина, град.
Cu(1)—Cu(1)#1	2,9746(7)	Cl(1)#1—Cu(1)—Cu(1)#1	51,363(18)	N(4)—Cu(1)—Cu(1)#1	120,90(6)
Cu(1)—Cl(1)#1	2,3766(7)	Cl(1)—Cu(1)—Cu(1)#1	51,235(17)	N(4)—Cu(1)—Cl(1)#1	105,10(6)
Cu(1)—Cl(1)	2,3809(7)	Cl(1)#1—Cu(1)—Cl(1)	102,60(2)	N(4)—Cu(1)—Cl(1)	112,43(6)
Cu(1)—N(3)#2	2,044(2)	N(3)#2—Cu(1)—Cu(1)#1	121,85(6)	N(4)—Cu(1)—N(3)#2	117,25(9)
Cu(1)—N(4)	2,033(2)	N(3)#2—Cu(1)—Cl(1)#1	112,80(6)	Cu(1)#1—Cl(1)—Cu(1)	77,40(2)
		N(3)#2—Cu(1)—Cl(1)	105,81(6)		

Примечание. Атомы размножены следующими операциями симметрии: #1  $-x+2$ ,  $-y$ ,  $-z+2$ ; #2  $x+1$ ,  $y$ ,  $z$ .

ния проводили при комнатной температуре, в качестве внешнего стандарта использовали порошок кремния ( $a = 5,4309$  Å). Теоретические дифрактограммы рассчитывали с помощью программы Visualize 1.0.1.2, входящей в состав матобеспечения Inorganic Crystal Structure Database.

Длины связей и некоторые валентные углы в **2**

Связь	Длина, Å	Угол	Величина, град.	Угол	Величина, град.
Cu(1)—Cl(1)	2,2405(6)	N(1P)—Cu(1)—Cl(1)	96,87(6)	O(1O)—Cu(1)—O(2O)	84,60(7)
Cu(1)—N(1P)	1,9898(19)	N(1P)—Cu(1)—O(2O)	86,79(7)	O(1O)—Cu(1)—O(1)	91,39(6)
Cu(1)—O(1O)	1,9617(16)	N(1P)—Cu(1)—O(1)	86,15(7)	O(2O)—Cu(1)—Cl(1)	156,88(5)
Cu(1)—O(2O)	2,0087(16)	O(1O)—Cu(1)—Cl(1)	92,16(5)	O(2O)—Cu(1)—O(1)	92,44(6)
Cu(1)—O(1)	2,2153(15)	O(1O)—Cu(1)—N(1P)	170,94(7)	O(1)—Cu(1)—Cl(1)	110,54(5)

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Образец содержал две четко выраженные кристаллические фазы. По данным РСА удалось установить их состав:  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{L}_2]_\infty$ , **1** (желтые кристаллы) и  $\{[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cl}_2\text{L}](\text{L}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ , **2** (голубовато-зеленые кристаллы).

Соединение **1** представляет собой полимерную ленточную структуру из L, связанных между собой атомами меди (рис. 2). Атом меди имеет искаженное тетраэдрическое окружение, включающее два мостиковых атома хлора и два донорных атома азота. L координируются бидентатно-мостиковым способом атомами азота пиридиновых циклов. Атомы кислорода в координации не участвуют. Мостиковые атомы хлора связывают атомы меди в димеры с расстоянием Cu...Cu, равным 2,9746(7) Å.

В Кембриджском банке структурных данных (КБСД, [19]) найдено 145 структур, содержащих 157 фрагментов  $\text{Cu(I)}(\mu\text{-Cl})_2\text{Cu(I)}$ . Расстояние Cu...Cu в них меняется от 2,658 до 3,514 Å со средним значением, равным 3,093 Å, что хорошо согласуется с найденным в **1**. Как видим, данный фрагмент является структурно гибким, и его структурные характеристики сильно зависят от координационного окружения. В наиболее похожей структуре [DAMRUE]\* состава  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-Cl})_2(\text{C}_7\text{H}_9\text{N})_4]$ , где  $\text{C}_7\text{H}_9\text{N} = 2,4\text{-диметилпиридин}$ , расстояние Cu...Cu равно 2,995 Å, а угол ClCuCl равен 105,31°.

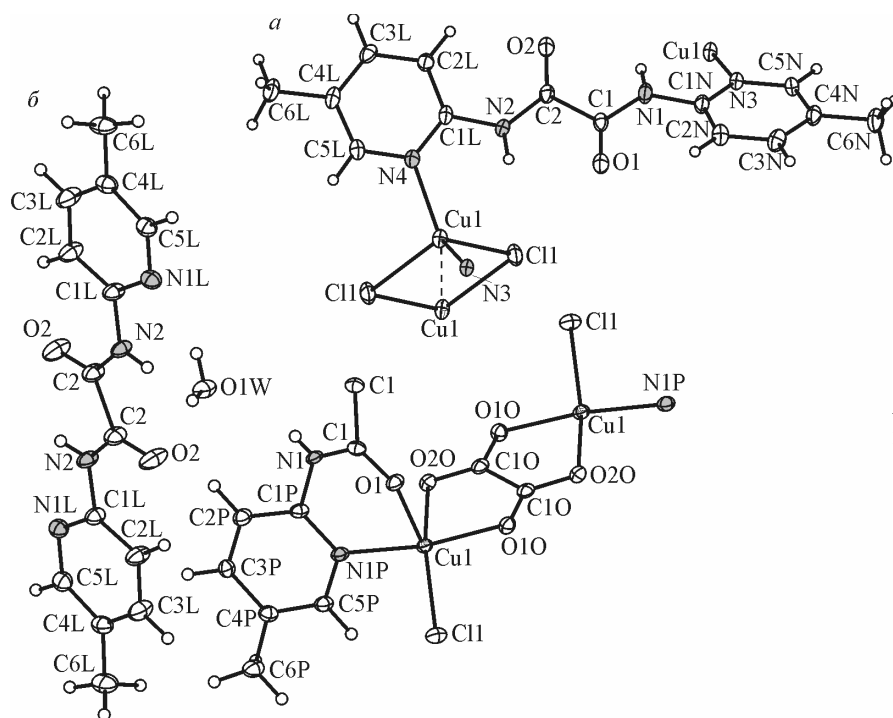


Рис. 1. Эллипсоиды тепловых колебаний атомов структур **1** (а), **2** (б)

\* Здесь и далее приводится шести-восьмibuквенный код соединения в КБСД [8].

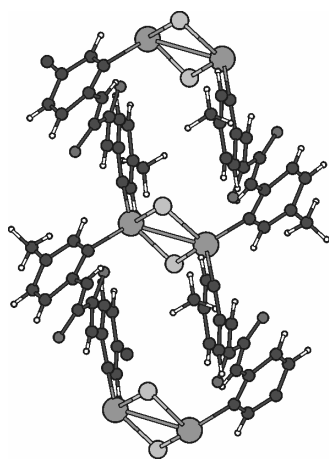
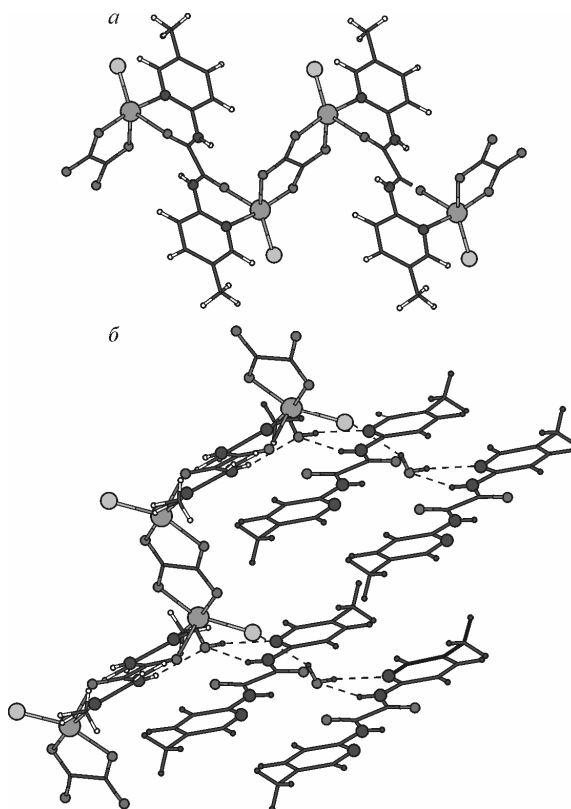


Рис. 2 (слева). Структура полимерной цепи в соединении 1

Рис. 3 (справа). Структура полимерной цепи (а) и расположение свободного лиганда относительно полимерной цепи и система водородных связей (б) в соединении 2



Соединение 2 содержит как координированную, так и некоординированную молекулы L, а также продукт гидролиза L — оксалат-анион (Ox) и представляет собой цепочечную полимерную структуру, звено которой имеет вид  $\dots\text{L}-\text{Cu}-\text{Ox}-\text{Cu}-\text{L}\dots$  (рис. 3).

Координационный полиэдр атома меди имеет вид искаженной квадратной пирамиды и содержит в основании два донорных атома кислорода оксалата, донорные атом кислорода и пиридиновый атом азота L и терминальный атом хлора в вершине. Таким образом, L является тетрадентатным и координируется как по бидентатно-циклическому, так и по бидентатно-мостиковому типу с образованием двух шестичленных металлоциклов. В координации участвуют все четыре донорных атома кислорода оксалат-иона, связывая два атома меди. При этом образуются два пятичленных металлоцикла.

Длина связи C—C в оксалат-ионе лежит между 1,538 Å, наблюдаемой в щавелевой кислоте, и 1,559(4), 1,558(4) Å, наблюдаемых в оксалатах лития и натрия [20].

В КБСД найдено 123 структуры, содержащие 145 фрагментов  $\text{Cu}(\text{II})\{\mu_2-\text{C}_2\text{O}_4\}\text{Cu}(\text{II})$  со средним расстоянием C—C, равным 1,549 Å. Угол O—Cu—O меняется в широком интервале — от 74,2 до 86,0°, демонстрируя сильную зависимость от координационного окружения атома меди. Эти величины вполне согласуются с найденными в 2. Связь C—O в координированном лиганде несколько длиннее, чем в некоординированном — 1,223 Å против 1,218 Å.

Некоординированный лиганд и сольватные молекулы воды связаны с полимерной цепочкой водородными связями (см. рис. 3, б).

Лиганд L имеет в своем составе две пары донорных атомов разного вида: атом азота пиридинового кольца и атом кислорода карбонильной группы. Следовательно, могут реализоваться различные способы координации, такие как монодентатный с координацией по азоту или по кислороду; бидентатно-мостиковый с координацией по N,N; либо бидентатно-циклический с координацией по N,O или O,O. Сам L может быть при этом как терминальным, так и мостиковым. Поиск в КБСД [19] показал, что структура свободного лиганда или каких-либо его комплексов неизвестна. При этом в литературе описана структура аналогичного органического

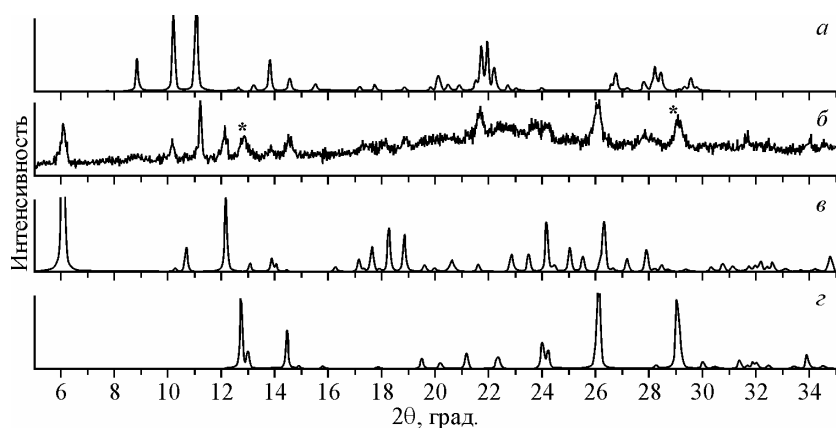
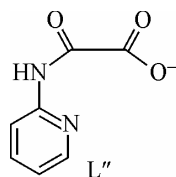


Рис. 4. Порошковые дифрактограммы: *а* — теоретическая для соединения **1**, *б* — экспериментальная для исследуемого образца, *в* — теоретическая для соединения **2**, *г* — теоретическая для соединения [AMPYRC]. Знаком \* помечены линии, не относящиеся к фазам **1** или **2**

соединения ( $L'$ , см. выше), не содержащего метильной группы в пиридиновом кольце, а также его комплексы с  $Ag^+$  и  $Ru^{2+}$  [15, 16].

Анализ данных КБСД по структурам комплексов с  $L'$  показал, что в соединениях с серебром(I) реализуется бидентатно-мостиковый способ координации (N,N), аналогичный найденному в соединении **1**. При синтезе комплекса из смеси EtOH—H<sub>2</sub>O авторами наблюдался частичный гидролиз лиганда  $L'$ , в связи с этим получены структуры и с продуктом гидролиза  $L'—L''$ :  $[Ag_2L'_2L'']_nA_n$  и  $[Ag_2L'_2L''NO_3]_n$ , где  $A = BF_4^-, PF_6^-, ClO_4^-$ . [QAKRIE], [QAKRUQ], [QAKROK], [QAKSAX]. Эти соединения имеют цепочечное или слоистое строение.



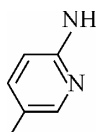
(3)

В случае соединения **2** гидролиз прошел еще дальше, до оксалат-иона.

Кроме того, известен один биядерный комплекс Ru(II) с лигандом  $L'$  состава  $[Ru_2Cp_2L'_2] \times (PF_6)_2$  [НАУКЕУ], в котором реализуется тридентатный способ координации атомами N, N, O с образованием одного хелатного цикла в каждом лиганде. Структурные данные по этому комплексу не опубликованы и включены в КБСД как частное сообщение, по-видимому, из-за сложностей с локализацией сольватных молекул, что отражается в приведенном названии соединения ("unknown solvate").

Для установления представительности монокристаллов был проведен рентгенофазовый анализ всей массы вещества после его окончательного высыхания. Экспериментальную дифрактограмму сравнивали с порошковыми дифрактограммами соединений **1** и **2**, рассчитанными по их кристаллическим структурам (рис. 4, *а—в*).

Нетрудно видеть, что на дифрактограмме присутствуют линии как соединений **1** и **2**, так и неустановленных кристаллических фаз. Образец содержал бесцветную мелкокристаллическую массу, не содержащую кристаллов, пригодных для РСА. Возникает предположение, что эта фаза является либо свободным лигандом, либо продуктом его гидролиза или окисления. Поэтому в КБСД был выполнен поиск структур, содержащих данный фрагмент:



(4)

Было найдено и проанализировано три возможных соединения. В результате анализа было установлено, что структура 2-амино-5-метилпиридингидрохлорида [AMPYRC] имеет в рассчи-

танной дифрактограмме как неидентифицированные ранее линии, так и линии, не противоречащие измеренной дифрактограмме (см. рис. 4, з).

Это позволяет утверждать, что данное вещество присутствует в образце:



Таким образом, проведенный РФА позволил идентифицировать практически все кристаллические фазы в образце. В результате исследования установлено, что в процессе реакции **1** с хлоридом меди(II) при образовании комплекса **1** наблюдается восстановление меди(II) до меди(I), а образование комплекса **2** сопровождается гидролизом лиганда.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Haasnoot J.G.* // *Coord. Chem. Rev.* – 2000. – **200-202**. – P. 131 – 185.
2. *Лидер Е.В., Елохина В.Н., Лавренова Л.Г. и др.* // *Координац. химия.* – 2007. – **33**, № 1. – С. 39 – 46.
3. *Spin Crossover in Transition Metal Compounds. I—III* / Eds. P. Gütllich, H.A. Goodwin *Top. Curr. Chem.* Berlin: Springer-Verlag, 2004. – **233-235**.
4. *Kahn O., Codjovi E.* // *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* – 1996. – **A354**. – P. 359 – 379.
5. *Ларионов С.В.* // *Координац. химия.* – 2008. – **34**, № 4. – P. 243 – 257.
6. *Kahn O., Kröber J., Jay C.* // *Adv. Mater.* – 1992. – **4**. – P. 718 – 728.
7. *Gamez P., Costa J.S., Quesada M., Armi G.* // *Dalton Trans.* – 2009. – P. 7845 – 7853.
8. *Лавренова Л.Г., Ларионов С.В.* // *Координац. химия.* – 1998. – **24**, № 6. – P. 403 – 420.
9. *Vasilevsky S.F., Tretyakov E.V., Elguero J.* // *Adv. Het. Chem.* – 2002. – **82**. – P. 1 – 99.
10. *Farghaly A.-R., El-Kashef H.* // *Monats. Chem.* – 2005. – **136**, N 2. – S. 217 – 227.
11. *Maspero A., Brenna S., Galli S., Penoni A.* // *J. Organomet. Chem.* – 2000. – **672**. – P. 123 – 129.
12. *Wheate N.J., Bromhead J.A., Collins J.G., Day A.I.* // *Austr. J. Chem.* – 2001. – **54**. – P. 141 – 144.
13. *Broomhead J.A., Lynch M.J.* // *Inorg. Chim. Acta.* – 1995. – **240**. – P. 13 – 17.
14. *Broomhead J.A., Rendina L.M., Webster L.K.* // *J. Inorg. Biochem.* – 1993. – **49**, N 3. – P. 221 – 234.
15. *Yi-Fen Hsu, Jhy-Der Chen* // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2004. – N 3. – P. 1488 – 1493.
16. *Hui-Ling Hu, Chun-Wei Yeh, Jhy-Der Chen* // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2004. – N 23. – P. 4696 – 4701.
17. *Sheldrick G.M.* // *SADABS, Program for empirical X-ray absorption correction, Bruker-Nonius*, 1990.
18. *SHELXTL. Version 6.22. (2003) Bruker AXS Inc. Madison, WI, USA.*
19. *Allen F.H.* // *Acta Crystallogr.* – 2002. – **B58**. – P. 380 – 388.
20. *Наумов Д.Ю., Подберезская Н.В., Болдырева Е.В., Вировец А.В.* // *Журн. структур. химии.* – 1996. – **37**, № 3. – P. 550 – 578.
21. *Sherfinski J.S., Marsh R.E.* // *Acta Crystallogr.* – 1975. – **B31**. – P. 1073 – 1076.