

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.736:541.49:546.732:546.742

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
[2-(2-ГИДРОКСИБЕНЗИЛИДЕН)-ГИДРАЗИНКАРБОКСАМИДАТО(1-)][2-(2-ГИДРОКСИБЕНЗИЛИДЕН)-
ГИДРАЗИНКАРБОКСАМИДАТО(2-)]ХРОМ МОНОГИДРАТА**

**Ю.М. Чумаков¹, В.И. Цапков², П.А. Петренко¹,
С.А. Паломарес-Санчес³, А.П. Гуля²**

¹Институт прикладной физики АН Молдавии, Кишинев²Молдавский государственный университет, Кишинев

E-mail: vtsapkov@gmail.com

³Автономный Университет Сан Луис Потоси, Мексика

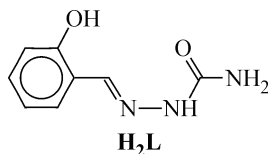
Статья поступила 10 июля 2012 г.

Определена кристаллическая структура [2-(2-гидроксibenзилиден)гидразинкарбоксамидато(1-)][2-(2-гидроксibenзилиден)гидразинкарбоксамидато(2-)]хром моногидрата $[\text{Cr}(\text{HL})(\text{L})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**I**), где H_2L — семикарбазон салицилового альдегида. В **I** центральный атом хрома окружен октаэдрически двумя анионами лигандов, находящимися в положении *mer* и координированными азометиновыми атомами азота, фенольным и карбамидным атомами кислорода. В обоих лигандах депротонированы фенольные группы, в одном из них депротонирована также и иминная группа. В кристалле комплексы исследованного соединения объединяются между собой водородными связями в слои вдоль направления $[100]$, при этом наблюдается π — π -стэкинг между фенильными циклами внутри слоя, а также взаимодействие $\text{X}—\text{H} \cdots \text{Cg}$ (π -кольцо).

Ключевые слова: комплексы 3*d*-металлов, рентгеноструктурный анализ, семикарбазон салицилового альдегида.

Производные семикарбазида известны как лиганды, образующие с ионами металлов разнообразные по составу, строению и свойствам координационные соединения [1—3]. Они находят широкое применение в медицине [4], причем способность производных семикарбазида к комплексообразованию коррелирует с биологической активностью [5]. В связи с этим нахождение оптимальных условий получения и исследование строения новых представителей комплексов, содержащих лиганды ряда семикарбазидов, представляют как научный, так и практический интерес.

Целью настоящей работы является синтез и установление структурных особенностей [2-(2-гидроксibenзилиден)гидразинкарбоксамидато(1-)][2-(2-гидроксibenзилиден)гидразинкарбоксамидато(2-)]хром моногидрата $[\text{Cr}(\text{HL})(\text{L})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**I**), где H_2L — семикарбазон салицилового альдегида.



Т а б л и ц а 1

Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнение структуры **I**

Химическая формула	$C_{16}H_{17}CrN_6O_5$
M	425,34
Сингония, пр. гр., Z	Моноклинная, $C2/c$, 8
$a, b, c, \text{\AA}$; β , град.	22,474(4), 14,478(3), 13,655(3); 114,27(3)
$V, \text{\AA}^3$	4050,4(14)
$d_x, \text{г/см}^3$	1,392
Излучение $\lambda, \text{\AA}$	0,71069
$\mu, \text{мм}^{-1}$	0,603
T, K	293(2)
Размеры образца, мм	0,3×0,07×0,15
Дифрактометр	Bruker P4/Smart
Тип сканирования	$\theta/2\theta$
θ_{max} , град.	28,01
Пределы h, k, l	$-29 \leq h \leq 27, 0 \leq k \leq 19, 0 \leq l \leq 18$
Число отражений: измер. / независ. (N_1), $R_{\text{int}} / \text{с } I > 2\sigma(I) (N_2)$	4455 / 4304, 0,0719 / 1678
Метод уточнения	МНК
Число параметров	259
$R_1 / wR_2 (N_1), R_1 / wR_2 (N_2)$	0,0636 / 0,1008, 0,1934 / 0,1357
S	0,842
$\Delta\rho_{(\text{max})}, \Delta\rho_{(\text{min})}, \text{e/\AA}^3$	0,501, –0,293
Программа	SHELX-97

Экспериментальная часть. Синтез соединения **I**: к раствору $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (10 ммоль) в 20 мл этанола при перемешивании и нагревании на водяной бане (50—55 °C) был прибавлен раствор H_2L (20 ммоль) в 30 мл этанола. При медленном выпаривании образовавшегося темно-зеленого раствора в течение суток был получен мелкокристаллический осадок соединения **I**, который был отфильтрован, промыт небольшим количеством этанола, эфира и высушен на воздухе. Выход 78 %. Найдено, %: C 45,01, H 3,87, Cr 11,95, N 19,50; вычислено ($C_{16}H_{17}CrN_6O_5$), %: C 45,18, H 4,03, Cr 12,22, N 19,76. Соединение **I** хорошо растворимо в диметилформамиде и диметилсульфоксиде, в воде и спиртах — при нагревании. Монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа, были получены перекристаллизацией из этанола.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) комплекса **I** был проведен на дифрактометре Bruker P4/Smart. Структура решена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов по программам SHELX-97 [6]. Атомы сольватных молекул воды оказались разупорядочены и уточнялись с кратностью занятости позиций 0,17, 0,39, 0,37. Атомы водорода включены в уточнение в геометрически рассчитанных позициях, а их температурные факторы U_H приняты в 1,2 раза большими, чем у связанных с ними атомов углерода и азота, за исключением иминного атома азота в одном из лигандов. Основные параметры эксперимента, решение и уточнение структур приведены в табл. 1, некоторые межатомные расстояния и валентные углы — в табл. 2 и 3. Координаты базисных атомов исследованных структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 881217). Геометрические расчеты и рисунки выполнены с помощью программы PLATON [7]. Для представления упаковок структур оставлены только те атомы водорода, которые участвуют в водородных связях. Для анализа полученных структур использовали Кембриджский банк структурных данных (версия 5.30) [8—10].

Т а б л и ц а 2

Некоторые межатомные расстояния и валентные углы для соединения I

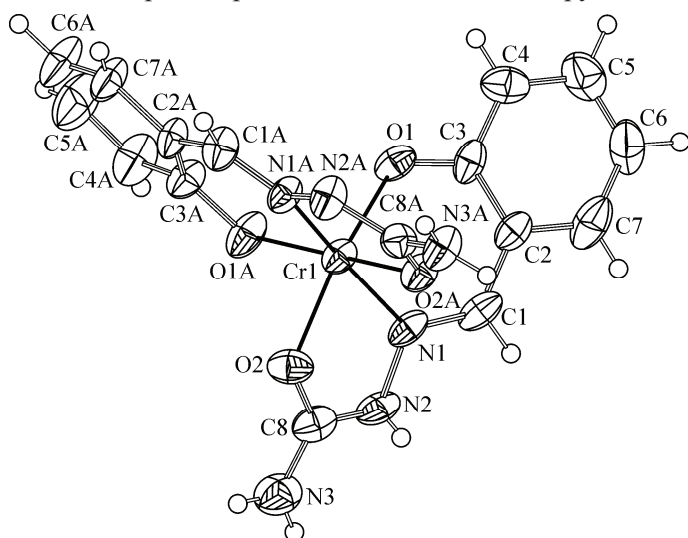
Связь	<i>d</i> , Å		Угол	ω, град.	
	Лиганд HL ⁻	Лиганд L ²⁻		Лиганд HL ⁻	Лиганд L ²⁻
Cr(1)—O(1/1A)	1,923(4)	1,943(3)	C(3/3A)—O(1/1A)—Cr(1)	127,1(3)	128,6(3)
Cr(1)—O(2/2A)	2,011(3)	2,010(4)	C(8/8A)—O(2/2A)—Cr(1)	114,2(3)	115,8(3)
Cr(1)—N(1/1A)	2,016(4)	2,014(3)	C(1/1A)—N(1/1A)—N(2/2A)	119,5(4)	119,1(4)
O(1/1A)—C(3/3A)	1,312(6)	1,346(5)	C(1/1A)—N(1/1A)—Cr(1)	126,5(3)	128,2(3)
O(2/2A)—C(8/8A)	1,317(5)	1,277(5)	N(2/2A)—N(1/1A)—Cr(1)	112,9(3)	112,4(2)
N(1/1A)—C(1/1A)	1,310(7)	1,288(6)	C(8/8A)—N(2/2A)—N(1/1A)	115,0(4)	116,0(4)
N(1/1A)—N(2/2A)	1,403(6)	1,388(5)	N(1/1A)—C(1/1A)—C(2/2A)	123,0(4)	123,3(4)
N(2/1A)—C(8/8A)	1,324(7)	1,358(6)	C(3/3A)—C(2/2A)—C(1/1A)	123,2(5)	125,2(4)
N(3/3A)—C(8/8A)	1,303(7)	1,295(5)	O(2/2A)—C(8/8A)—N(2/2A)	118,1(5)	118,1(5)
C(1/1A)—C(2/2A)	1,422(8)	1,453(6)			
C(2/2A)—C(3/3A)	1,413(6)	1,395(6)			

Т а б л и ц а 3

Координационные углы для атома Cr(3+)

Угол	ω, град.	Угол	ω, град.	Угол	ω, град.
O(1)—Cr(1)—O(1A)	90,44(15)	N(1A)—Cr(1)—O(2)	98,44(15)	O(1)—Cr(1)—N(1)	88,70(15)
O(1)—Cr(1)—N(1A)	95,16(15)	O(1)—Cr(1)—O(2A)	94,21(14)	O(1A)—Cr(1)—N(1)	101,21(14)
O(1A)—Cr(1)—N(1A)	89,95(13)	O(1A)—Cr(1)—O(2A)	167,86(13)	N(1A)—Cr(1)—N(1)	168,18(14)
O(1)—Cr(1)—O(2)	166,25(13)	N(1A)—Cr(1)—O(2A)	78,47(13)	O(2)—Cr(1)—N(1)	78,35(15)
O(1A)—Cr(1)—O(2)	87,61(15)	O(2)—Cr(1)—O(2A)	90,46(13)	O(2A)—Cr(1)—N(1)	90,13(13)

Обсуждение результатов. Кристаллическая структура исследованного соединения содержит комплекс I (рис. 1) и разупорядоченную молекулу воды. Центральный атом Cr(3+) находится в искаженном октаэдрическом окружении. Координационные места занимают азометиновые атомы азота, фенольные и карбамидные атомы кислорода двух анионных лигандов HL⁻ и L²⁻, находящихся в положении *mer*. В лиганде HL⁻ депротонирована фенольная группа, а в L²⁻ депротонирована также и иминная группа: на атоме N2A нет водорода. Координационные



связи Cr(1)—O(1) и Cr(1)—O(1A), а также некоторые длины связей в самих лигандах (O(1)—C(3) и O(1A)—C(3A), O(2)—C(8) и O(2A)—C(8A), N(1)—C(1) и N(1A)—C(1A), N(2)—C(8) и N(2A)—C(8A)) несколько отличаются между собой, что связано с разной степенью депротонирования (см. табл. 2). В описанном ранее комплексе [Cr(HL)₂]Cl·H₂O [11], где в HL⁻ депротонирована только фенольная группа, координационные связи атома металла

Рис. 1. Строение молекулы и нумерация атомов комплекса I (тепловые эллипсоиды 50%-й вероятности)

Т а б л и ц а 4

Геометрические параметры водородных связей для соединения **I**

Связь D—H...A	Расстояние, Å			Угол DHA, град.	Координаты атома A
	D—H	H...A	D...A		
N3A—H3A...O1	0,86	2,24	3,039(6)	154	$x, -y, 1/2+z$
N2—H2...O1A	0,86	2,24(7)	2,803(5)	139(7)	$-x, y, 1/2-z$
C1—H1...O2A	0,93	2,58	3,396(6)	146	$-x, -y, 1-z$
C7—H7...O2A	0,93	2,55	3,386(8)	148	$-x, -y, 1-z$

с соответствующими атомами лиганда и расстояния между аналогичными атомами в лигандах согласуются между собой в пределах 3σ . Исключение составляют только связи Cr(1)—O(1/1A) (1,947(2)/1,905(2) Å) и Cr(1)—O(2/A) (2,003(2)/2,023(2) Å). В комплексе **I** конформации HL^- и L^{2-} несколько отличаются: угол между циклами $A(Cr(1)O(1)N(1)C(1)C(2)C(3))$ и $B(Cr(1)O(2)N(1)N(2)C(8))$ в HL^- равен $12,5^\circ$, а углы между фенольным кольцом и циклами **A** и **B** составляют $7,0$ и $19,3^\circ$. В L^{2-} соответствующие величины равны $4,9$, $7,5$ и $11,5^\circ$. Угол между плоскостями, определяемыми донорными атомами лигандов, равен $89,07^\circ$. Объем координационного октаэдра атома хрома составляет $10,238 \text{ Å}^3$. В кристалле молекулы комплекса **I** объединяются в слои водородными связями N—H...O и C—H...O вдоль направления $[100]$ (табл. 4, рис. 2). Согласно критерию, предложенному в [7] ($CgI \cdots CgJ < 6,0 \text{ Å}$, $\beta < 60,0^\circ$, где β — угол между вектором $CgICgJ$ и нормалью к ароматическому циклу $Cg1$), в кристалле наблюдается π — π -стэкинг-взаимодействие между фенольными циклами внутри слоя. Расстояние $CgI \cdots Cg1(-x, y, 1/2-z)$ между центроидами этих фрагментов составляет $3,664 \text{ Å}$, а величина β принимает значение $20,9^\circ$. Наряду с указанным π — π -стэкинг-взаимодействием в комплексе **I** внутри слоев осуществляется также взаимодействие X—H...Cg (π -кольцо) ($H \cdots Cg < 3,0 \text{ Å}$, $\gamma < 30,0^\circ$, где γ — угол между вектором HCg и нормалью к ароматическому циклу). Так, для

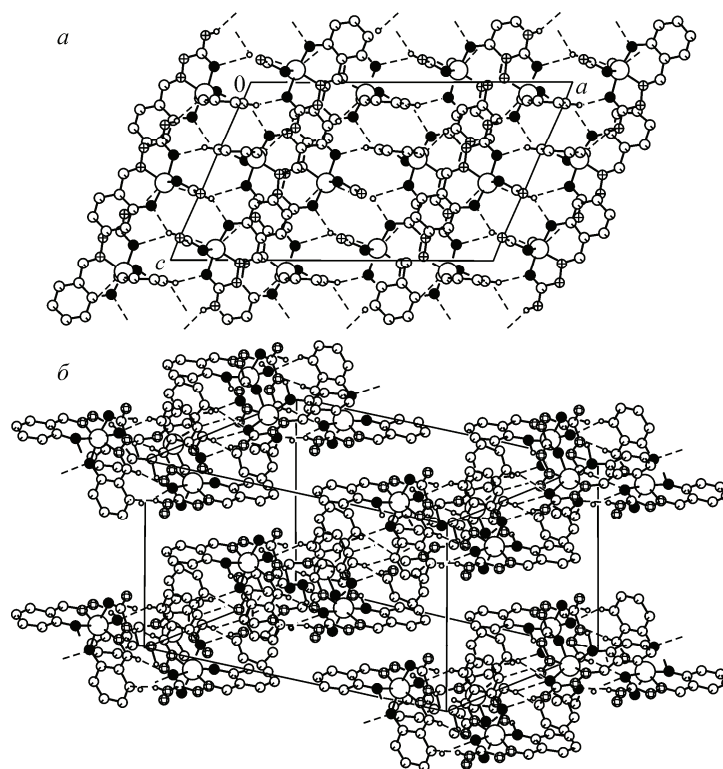


Рис. 2. Образование слоев вдоль направления $[100]$ (а), фрагмент упаковки в соединении **I** (б)

взаимодействия C4A—H4A...Cg(C(2)C(3)C(4)C(5)C(6)C(7)) ($x, -y, -1/2+z$) расстояние между атомом водорода H4A и центроидом фенольного цикла равно 2,99 Å, а значение γ составляет 17,4°.

Таким образом, проведенное исследование показало, что реакция нитрата хрома с семикарбазоном салицилового альдегида в горячем этаноле не завершается образованием нитрата соответствующего комплексного катиона, а продолжается до вторичного депротонирования одного из лигандов и завершается образованием [2-(2-гидроксibenзилиден)гидразинкарбоксамида-то(1-)] [2-(2-гидроксibenзилиден)гидразинкарбоксамида-то(2-)]хром моногидрата [Cr(HL)(L)]·H₂O.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gerasimenko A.V., Davidovich R.L., Bulimestru I. et al. // Acta Crystallogr. – 2005. – **E614**. – P. 1816.
2. Маиковский М.Д. Лекарственные средства – М.: Новая волна, 2008.
3. Гуля А.П., Гынжу Д., Байрак Н.Н. и др. // Журн. общ. химии. – 2009. – **79**, № 7. – С. 1142.
4. Самусь Н.М., Гуля А.П., Цанков В.И. и др. // Журн. общ. химии. – 2006. – **76**, № 7. – С. 1148.
5. Самусь Н.М., Шляхов Э.Н., Велишко Н.Г. и др. // Хим.-фарм. журн. – 1989. – **23**, № 9. – С. 1098.
6. Sheldrick G.M. SHELX-97. Program for the Refinement of Crystal Structure, release 97-2. – Germany, University of Goettingen, 1998.
7. Spek A.L. // J. Appl. Crystallogr. – 2003. – **36**. – P. 7.
8. Bruno I.J., Cole J.C., Edginton P.R. et al. // Acta Crystallogr. B. – 2002. – **58**. – P. 389.
9. Allen F.H. // Acta Crystallogr. B. – 2002. – **58**. – P. 380.
10. Addison A.W., Rao J., Reedijk J., Rijn J., Verschoor G.C. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1984. – P. 1349.
11. Lei Yue, Yin-Zhuang Zhou, Jin-Li Liu et al. // Chin. J. Struct. Chem. – 2009. – **28**. – P. 789.