

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.736:546.561

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА МЕДИ(II) С АЦЕТИЛАЦЕТОНОМ И ЭТИЛЕНДИАМИНОМ, ПОЛУЧЕННОГО ПУТЕМ ТЕМПЛАТНОГО СИНТЕЗА

А.М. Магеррамов¹, М.Г. Цинцадзе², Р.А. Алиева¹, Ф.Н. Бахманова¹,
Ф.О. Мамедова³, Р.К. Аскеров¹, Ф.С. Алиева¹, Ф.М. Чырагов¹¹Бакинский государственный университет, Азербайджан²Грузинский технический университет, Тбилиси, Грузия³Гянджинский государственный университет, Гянджа, Азербайджан

E-mail: fidan_chem@rambler.ru

Статья поступила 15 сентября 2016 г.

С помощью темплатного синтеза был получен новый комплекс меди(II) с ацетилацетоном и этилендиамином. Проведено его рентгеноструктурное исследование. Кристаллы моноклинные: $a = 7,7563(4)$, $b = 24,0157(12)$, $c = 24,6353(13)$ Å, $\beta = 91,9490(10)^\circ$, $V = 4586,2(4)$ Å³, пр. гр. $P2(1)/c$, $Z = 2$, $d_{\text{выч}} = 1,713$ г/см³, $R = 0,0695$. Окружение атома меди сформировано двумя атомами кислорода и двумя атомами азота лиганда с образованием слегка искаженного квадрата.

DOI: 10.15372/JSC20170429

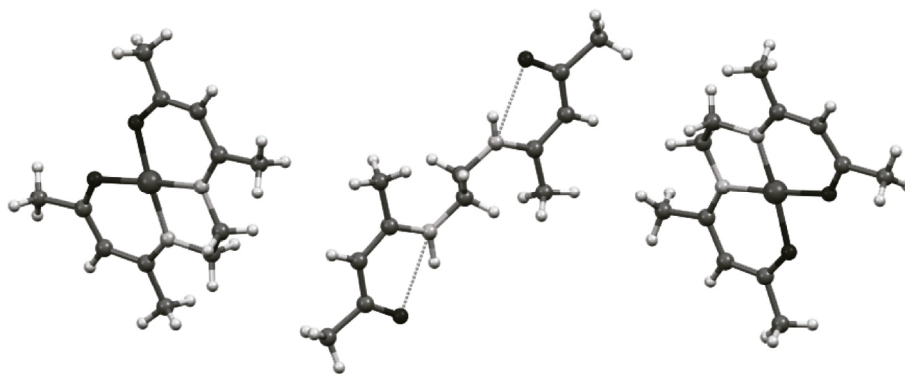
Ключевые слова: РСА, монокристалл, медь, сингония, синтез.

Структурным исследованиям β -дикетонатов металлов в литературе уделяется большое внимание. К настоящему времени в элементном и термическом плане комплексы меди(II) достаточно хорошо исследованы. Синтезированы и изучены некоторые физико-химические свойства комплексов Cu(II), Ni(II), Co(II), PЗЭ и др. [1—5].

В литературе известно относительно небольшое число β -дикетонных комплексов меди(II). Цель настоящей работы — определить молекулярную и кристаллическую структуру комплексного соединения β -дикетоната Cu(II) с ацетилацетоном в присутствии этилендиамина. На основе структурных данных рассмотрен характер взаимодействия молекул комплексов и способы их упаковки в кристаллической структуре.

Синтез соединения C₁₈H₂₈CuN₃O₃ (I). К раствору 0,2 г (0,001 моль) Cu(CH₃COO)₂·H₂O в 10 мл этилового спирта добавляли небольшими порциями при перемешивании спиртовой раствор ацетилацетона (0,5 мл) и 0,25 мл этилендиамина. Полученный раствор красного цвета выдерживали на воздухе при комнатной температуре до начала выпадения осадка, затем раствор отфильтровывали и ставили для кристаллизации при комнатной температуре. Через 7 суток из маточного раствора выделялись игольчатые монокристаллы, которые отфильтровывали и сушили при комнатной температуре. Соединение нерастворимо в воде, хорошо растворимо в этаноле, ацетоне.

Экспериментальная часть. РСА. Для изучения комплексообразования из раствора выделены красноватые кристаллы, годные для РСА. Исследование монокристалла проведено на автоматическом дифрактометре Bruker SMART APEX II CCD (MoK α -излучение, $\lambda = 0,71073$ Å, графитовый монохроматор, φ - и ω -сканирование).



Фрагмент кристаллической структуры комплекса I

Кристаллографические данные. $C_{18}H_{28}CuN_3O_3$, $M_r = 398$, моноклинная сингония: $a = 7,7563(4)$, $b = 24,0157(12)$, $c = 24,6353(13)$ Å, $\beta = 91,9490(10)^\circ$, $V = 4586,2(4)$ Å³, пространственная группа $P2(1)/c$, $Z = 2$, $d_{\text{выч}} = 1,713$ г/см³, $R = 0,0695$. Дополнительные кристаллографические данные доступны из Кембриджского центра кристаллографических данных под номером CCDC 1510758.

Структура решена прямым методом и уточнена в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены в модели наездника. Окончательные значения $R1 = 0,0313$, $wR2 = 0,0722$ для всех 11293 отражений; $R1 = 0,0258$, $wR2 = 0,0686$ для 9297 отражений с $I > 2\sigma(I)$. В результате PCA установлено, что комплекс имеет формулу $C_{18}H_{28}CuN_3O_3$. В расчетах по комплексу программ SHELXTL [6] использовано 11293 независимых отражения.

Описание структуры молекулы. Структурная единица кристалла — комплексная молекула $C_{18}H_{28}CuN_3O_3$. Окружение атома меди сформировано двумя атомами кислорода и двумя атомами азота лиганда с образованием слегка искаженного квадрата. В ячейке также присутствует лиганд, находящийся между двумя молекулами комплекса меди (см. рисунок). Основные межатомные расстояния и валентные углы приведены в таблице.

Ранее был получен комплекс аналогичного состава [7]. Методики синтеза были разными. В представленной работе лиганд был получен путем темплатного синтеза во время реакции. В работе [7] лиганд был введен в реакцию с начала синтеза.

Сравнение кристаллографических параметров показывает, что в характеристиках есть некоторые изменения. Анализируя структуры обоих соединений меди(II), можем сделать вывод, что расстояние Cu—O короче (1,909(4) Å), чем для ранее синтезированного соединения [7] (2,408(4) Å). Известно, чем короче расстояние, тем более прочным становится соединение. Это указывает на прочность и устойчивость комплекса, синтезированного по методике, предложенной в данной работе — путем темплатного синтеза.

Основные межатомные расстояния и валентные углы в структуре I

Связь	d , Å	Угол	ω , град.	Угол	ω , град.
Cu(1)—O(1)	1,896(4)	O(1)—Cu(1)—N(1)	93,89(19)	O(4)—Cu(2)—O(3)	85,85(17)
Cu(1)—N(1)	1,925(5)	O(1)—Cu(1)—O(2)	88,00(17)	O(4)—Cu(2)—N(3)	173,3(2)
Cu(1)—O(2)	1,921(4)	N(1)—Cu(1)—O(2)	174,1(2)	O(3)—Cu(2)—N(3)	94,76(19)
Cu(1)—N(2)	1,927(5)	O(1)—Cu(1)—N(2)	176,0(2)	O(4)—Cu(2)—N(4)	93,41(19)
Cu(2)—O(4)	1,897(4)	N(1)—Cu(1)—N(2)	84,7(2)	O(3)—Cu(2)—N(4)	174,6(2)
Cu(2)—O(3)	1,930(4)	O(2)—Cu(1)—N(2)	93,80(19)	N(3)—Cu(2)—N(4)	86,6(2)
Cu(2)—N(3)	1,925(5)				
Cu(2)—N(4)	1,944(5)				

Таким образом, методом РСА установлено, что в результате темплатного синтеза, направленного на получение комплекса меди с ацетилацетоном в присутствии этилендиамина, образовался устойчивый хелатный комплекс.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Emara Adel A.A., Hassan Ali M.A., Ragab E.M., El-Asmy Ahmed A.* // J. Coordinat. Chem. – 2008. – **61**, N 18. – P. 2968 – 2977.
2. *Guo-Bi Li, Xu-Jia Hong, Zhi-Gang Gu, Zhi-Peng Zheng, Yang-Yang Wu, Hong-Yang Jia, Jie Liu, Yue-Peng Cai* // Inorg. Chim. Acta. – 2012. – **392**. – P. 177 – 183.
3. *Benny P.D., Barnes C.L., Piekarski P.M., Lydonand J.D., Jurisson S.S.* // Inorg. Chem. – 2003. – **42**, N 20. – P. 6519 – 6527.
4. *Balasubramanian V., Loganayagi A., Nanthini R., Ravi A., Karthikeyan N., Muthukumaran S.* // Asian J. Chem. – 2003. – **15**, N 1. – P. 139 – 143.
5. *Zhang Qi-Long, Dai Mei-Bi, Zhu Bi-Xue* // Chinese J. Inorg. Chem. – 2007. – **23**, N 12. – P. 2018 – 2022.
6. *Sheldrick G.M.* // SHELXTL, v. 6.12, Structure Determination Software Suite, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA, 2001.
7. *Aslam M., Anis I., Afza N., Hussain A., Ahmed W., Arshad M.N.* // Acta Crystallogr., Section E: Struct. Rep. Online. – 2012. – **68**, N 5. – P. m670.