

СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736:541.49:546.562

## КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ НИТРАТО-4-БРОМ-2-[(2-ГИДРОКСИЭТИЛИМИНО)МЕТИЛ]ФЕНОЛЯТО-ИМИДАЗОЛМЕДИ И НИТРАТО-4-ХЛОР-2-[(2-ГИДРОКСИЭТИЛИМИНО)МЕТИЛ]ФЕНОЛЯТО-ИМИДАЗОЛМЕДИ

© 2012 г. Ю. М. Чумаков, В. И. Цапков<sup>1</sup>, Б. Я. Антосяк, Л. Г. Поповски<sup>1</sup>,  
Г. Бочелли<sup>2</sup>, А. П. Гуля<sup>1</sup>, С. А. Паломарес-Санчес<sup>3</sup>

Институт прикладной физики АН Молдавии, Кишинев

<sup>1</sup>Молдавский государственный университет, Кишинев

E-mail: vtsapkov@gmail.com

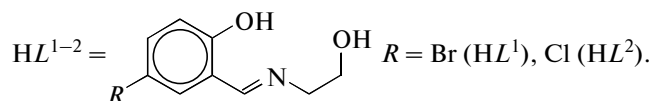
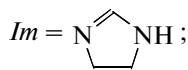
<sup>2</sup>Институт материалов для электроники и магнетизма, Парма, Италия<sup>3</sup>Автономный университет Сан Луис Потоси, Мексика

Поступила в редакцию 24.09.2010 г.

Синтезированы и исследованы методом РСА нитрато-4-бром-2-[(2-гидроксиэтилимино)метил]фенолято-имидазолмедь и нитрато-4-хлор-2-[(2-гидроксиэтилимино)метил]фенолято-имидазолмедь. Кристаллы изоструктурны. Координационным многогранником атома меди является искаженная тетрагональная пирамида, в основании которой находятся атомы фенольного и спиртового кислорода и атом азота монодепротонированной тридентатной молекулы азометина, а также атом азота имидазола. Апикальная вершина меди занята атомом кислорода нитрато-группы. Водородными связями с участием нитрато-групп комплексы объединены в трехмерный каркас.

## ВВЕДЕНИЕ

Известно [1], что нитрат меди образует с имидазолом и 2-[2-(гидроксиэтилимино)метил]фенолом смешанно-лигандный двуядерный комплекс, обладающий противогрибковыми свойствами. В продолжение этой работы представляло интерес выяснить, как повлияет на состав и строение комплекса введение в салицилиденовый фрагмент указанного выше азометина галогенсодержащих заместителей. В связи с этим были синтезированы и изучены методом рентгеноструктурного анализа (РСА) структурные особенности строения нитрато-4-бром-2-[(2-гидроксиэтилимино)метил]фенолято-имидазолмеди  $[\text{Cu}(\text{Im})\text{L}^1(\text{NO}_3)]$  (I) и нитрато-4-хлор-2-[(2-гидроксиэтилимино)метил]фенолято-имидазолмеди  $[\text{Cu}(\text{Im})\text{L}^2(\text{NO}_3)]$  (II), где



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединение I получено по следующей методике: к 40 мл горячего (50–55°C) этанольного раствора, содержащего 10 ммоль 5-бромсалицилово-

го альдегида, 10 ммоль моноэтаноламина и 10 ммоль имидазола, прибавляют раствор 10 ммоль тригидрата нитрата меди (2+) в 10 мл этилового спирта. Полученную реакционную смесь нагревают с обратным холодильником при непрерывном перемешивании на магнитной мешалке в течение 30–40 мин. При этом образуется зеленый раствор, из которого при остывании выпадает темно-зеленое мелкокристаллическое вещество (выход 78%), которое отфильтровывают на стеклянном фильтре, промывают этанолом, эфиром и сушат на воздухе. Его состав определен на основании данных элементного анализа.

Найдено, % : C – 32.91; H – 2.80; Br – 18.90; Cu – 14.27; N – 12.59.

Для  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{BrCuN}_4\text{O}_5$  вычислено, %: C – 33.00; H – 3.00; Br – 18.30; Cu – 14.55; N – 12.83.

ИК-спектр I,  $\text{cm}^{-1}$ : 3290–3270 –  $\nu(\text{OH})_{\text{сп}}$ , 1610 –  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , 1540 –  $\nu(\text{C}-\text{O})_{\text{фенол}}$ , 1050 –  $\nu(\text{C}-\text{O})_{\text{сп}}$ , 530 и 425 –  $\nu(\text{Cu}-\text{N})$ , 475 –  $\nu(\text{Cu}-\text{O})$ . Полосы поглощения внутрисферного нитрат-иона: 1290 –  $\nu_1(A_1)$ , 1035 –  $\nu_2(A_1)$ , 1530 –  $\nu_4(B_1)$ , 805 –  $\nu_6(B_2)$ .

При комнатной температуре (292 К) значение эффективного магнитного момента ( $\mu_{\text{эф}}$ ) I составляет 1.95  $\mu_{\text{Б}}$ .

Соединение II получено с выходом 73% от теоретически рассчитанного по описанной выше методике при взаимодействии этанольных раство-

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнение структур I, II

Соединение	I	II
Химическая формула	$C_{12}H_{13}BrCuN_4O_5$	$C_{12}H_{13}ClCuN_4O_5$
$M$	436.71	392.25
Сингония, пр. гр., $Z$	Моноклинная, $P2_1/c$ , 4	Моноклинная, $P2_1/c$ , 4
$a, b, c, \text{Å}$	7.950(2), 10.612(2), 18.188(4)	7.860(3), 10.624(3), 18.176(2)
$\alpha, \beta, \gamma$ , град	90, 97.58(3), 90	90, 98.47(1), 90
$V, \text{Å}^3$	1521.0(5)	1501.3(7)
$D_x$ , г/см <sup>3</sup>	1.907	1.735
Излучение; $\lambda$ , Å	MoK $\alpha$ ; 0.7107	MoK $\alpha$ ; 0.7107
$\mu$ , см <sup>-1</sup>	4.094	1.664
$T$ , К	293(2)	293(2)
Размеры образца, мм	0.10 × 0.30 × 0.35	0.25 × 0.20 × 0.15
Дифрактометр	Bruker P4/Smart	Bruker P4/Smart
Тип сканирования	$\theta/2\theta$	$\theta/2\theta$
$\theta_{\max}$ , град	25.67	25.00
Пределы $h, k, l$	$-9 \leq h \leq 9$ $0 \leq k \leq 12$ $0 \leq l \leq 22$	$-9 \leq h \leq 9$ $-12 \leq k \leq 12$ $-21 \leq l \leq 21$
Число отражений: измеренных/независимых ( $N_1$ ), $R_{int}/c$ $I > 2\sigma(I)$	2927/2844, 0.0497/2844	12 104/2622, 0.0627/2622
Метод уточнения	МНК	МНК
Весовая схема*	$K_1 = 0.0908, K_2 = 1.23$	$K_1 = 0.0525, K_2 = 0.00$
Число параметров	212	208
$R_1/wR_2 N_1$	0.0485/0.1256	0.0717/0.0986
$R_1/wR_2 N_2$	0.0511/0.1289	0.0413/0.0912
$S$	1.046	0.972
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ , э/Å <sup>3</sup>	1.162, -0.708	0.610, -0.376
Программы	SHELX97	SHELX97

\* $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (K_1P)^2 + K_2P]$ , где  $P = (\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2)/3$ .

ров 5-хлорсалицилового альдегида с моноэтанол-амином, имидазолом и тригидратом нитрата меди (II), взятых в молярном отношении 1 : 1 : 1 : 1.

Найдено, %: С – 36.85; Н – 3.11; Cl – 8.89; Cu – 16.01, N – 14.03. Для  $C_{12}H_{13} \cdot ClCuN_4O_5$  вычислено, %: С – 36.74; Н – 3.34; Cl – 9.04; Cu – 16.20; N – 14.28.

ИК-спектр II, см<sup>-1</sup>: 3290–3270 –  $\nu(\text{OH})_{\text{сп}}$ , 1605 –  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , 1545 –  $\nu(\text{C}-\text{O})_{\text{фенол}}$ , 1050 –  $\nu(\text{C}-\text{O})_{\text{сп}}$ , 525 и 430 –  $\nu(\text{Cu}-\text{N})$ , 470 –  $\nu(\text{Cu}-\text{O})$ . Полосы поглощения внутрисферных нитрат-ионов: 1290 –  $\nu_1(A_1)$ , 1035 –  $\nu_2(A_1)$ , 1520  $\nu_4(B_1)$ , 780 –  $\nu_6(B_2)$ .  $\mu_{\text{эф}}(\text{II}) = 1.77 \mu_{\text{Б}}$  (292 К).

I и II хорошо растворимы в диметилформамиде и диметилсульфоксиде, немного растворимы в воде и спиртах, практически нерастворимы в эфире. Их монокристаллы, пригодные для РСА, получены перекристаллизацией исследуемых веществ из этанольно-диметилсульфоксидного (5 : 1) раствора.

ИК-спектры веществ регистрировали на спектрофотометре Specord M-80 (образцы в виде суспензии в вазелиновом масле). Эффективные магнитные моменты определяли методом Гуи. Расчет молярной магнитной восприимчивости с поправкой на диамагнетизм проводили, учитывая теоре-

**Таблица 2.** Некоторые межатомные расстояния и валентные углы в структурах **I**, **II**

Связь	$d, \text{Å}$	
	<b>I</b>	<b>II</b>
Cu1–O1	1.900(3)	1.899(3)
Cu1–O2	2.032(3)	2.038(3)
Cu1–N1	1.942(3)	1.929(3)
Cu1–N2	1.968(3)	1.956(3)
Cu1–O2N	2.808(5)	2.795(4)
O1–C3	1.307(5)	1.306(4)
C3–C2	1.417(4)	1.420(5)
C2–C1	1.443(5)	1.436(5)
C1–N1	1.267(5)	1.288(4)
N1–C8	1.478(5)	1.480(5)
C8–C9	1.471(7)	1.480(6)
C9–O2	1.444(6)	1.452(5)
Угол	$\omega, \text{град}$	
O1–Cu1–N1	93.2(1)	93.4(1)
O1–Cu1–N2	91.0(1)	91.0(1)
O2–Cu1–N1	83.0(1)	83.4(1)
O2–Cu1–N2	93.0(1)	92.7(1)
N1–Cu1–N2	174.7(1)	173.4(1)
O1–Cu1–O2	174.6(1)	174.0(1)
O1–Cu1–O2N	93.3(4)	93.9(1)
O2–Cu1–O2N	82.6(4)	81.0(1)
N1–Cu1–O2N	88.5(4)	89.8(1)
N2–Cu1–O2N	94.4(4)	94.8(1)
Cu1–O1–C3	126.7(3)	127.1(2)
O1–C3–C2	125.4(3)	124.8(3)
C3–C2–C1	122.4(3)	123.0(3)
C2–C1–N1	125.0(3)	124.5(3)
C1–N1–Cu1	126.9(2)	127.0(3)
Cu1–N1–C8	113.0(3)	113.6(2)
N1–C8–C9	107.9(4)	107.8(3)
C8–C9–O2	108.9(4)	108.9(3)
C9–O2–Cu1	108.4(3)	107.9(2)

тические значения магнитной восприимчивости органических соединений.

Структуры **I** и **II** определены методом РСА, решены прямым методом и уточнены в анизотропном приближении для не водородных атомов. Атомы водорода включены в уточнение в геомет-

рически рассчитанных позициях, а их температурные факторы  $U_H$  приняты в 1.2 раза большими, чем у связанных с ними атомов углерода и кислорода. Основные параметры эксперимента и уточнения структур приведены в табл. 1, а некоторые межатомные расстояния и валентные углы – в табл. 2. Координаты базисных атомов исследованных структур депонированы в Кембриджский банк структурных данных (CCDC № 775697, 775698). Геометрические расчеты и рисунки выполнены с помощью программы PLATON [3], для представления упаковок структур оставлены только те атомы водорода, которые участвуют в водородных связях. Для анализа полученных структур использовались данные Кембриджского банка данных (версия. 5.30) [4, 5].

### ОПИСАНИЕ СТРУКТУР

Кристаллы **I** и **II** изоструктурны и содержат комплексы  $[\text{Cu}(\text{Im})L^1(\text{NO}_3)]$  и  $[\text{Cu}(\text{Im})L^2(\text{NO}_3)]$  (рис. 1). Атом меди координирует однократно депротонированные тридентатные молекулы 4-хлор- и 4-бром-2-[(2-гидроксиэтилимино)метил]-фенолов, нитрат-ион и имидазол. Координационным многогранником атома меди является искаженная тетрагональная пирамида, что подтверждается и расчетом индекса  $\tau$ , предложенного в [6]:  $\tau = (\beta - \alpha)/60$ , где величины  $\alpha$  и  $\beta$  являются наибольшими углами между связями, образованными центральным атомом. Если  $\tau = 0$ , координация металла описывается как идеальная тетрагональная пирамида, а при  $\tau = 1$  – как идеальная тригональная бипирамида. В **I** и **II** значения  $\tau$  составляют 0.0035 и 0.0067, что позволило сделать указанный выше вывод о координации атома меди. Основание тетрагональных пирамид атомов металла в исследованных комплексах составляют атомы фенольного и спиртового атомов кислорода O1, O2 и азота N1 монодепротонированных молекул  $\text{HL}^1$ ,  $\text{HL}^2$  и атом азота N2 имидазола. Смещения этих атомов в **I** от определяемой ими средней плоскости составляют  $-0.060$ ,  $-0.061$ ,  $0.063$ ,  $0.058 \text{ Å}$  соответственно, а отклонение атома меди от этой плоскости равно  $0.005 \text{ Å}$  в противоположную сторону от атома кислорода O2N нитрато-группы. В **II** аналогичные смещения атомов составляют  $-0.085$ ,  $0.086$ ,  $-0.089$ ,  $-0.082 \text{ Å}$ , а отклонение атома меди от этой плоскости равно  $0.0007 \text{ Å}$ , что почти на порядок меньше, чем подобное смещение в **I**. Апикальные вершины координационных пирамид Cu1 в **I** и **II** заняты атомами кислорода O2N нитрато-групп с расстояниями  $2.808(5)$  и  $2.795(4) \text{ Å}$  соответственно. Углы, образуемые этими связями с атомами основания тетрагональных пирамид, лежат в пределах  $82.7^\circ$ – $94.6^\circ$  и  $81.0^\circ$ – $94.8^\circ$ . Объемы координационных пирамид атома Cu1 в обеих структурах равны  $7.282$  и  $7.103 \text{ Å}^3$ . С противоположной стороны

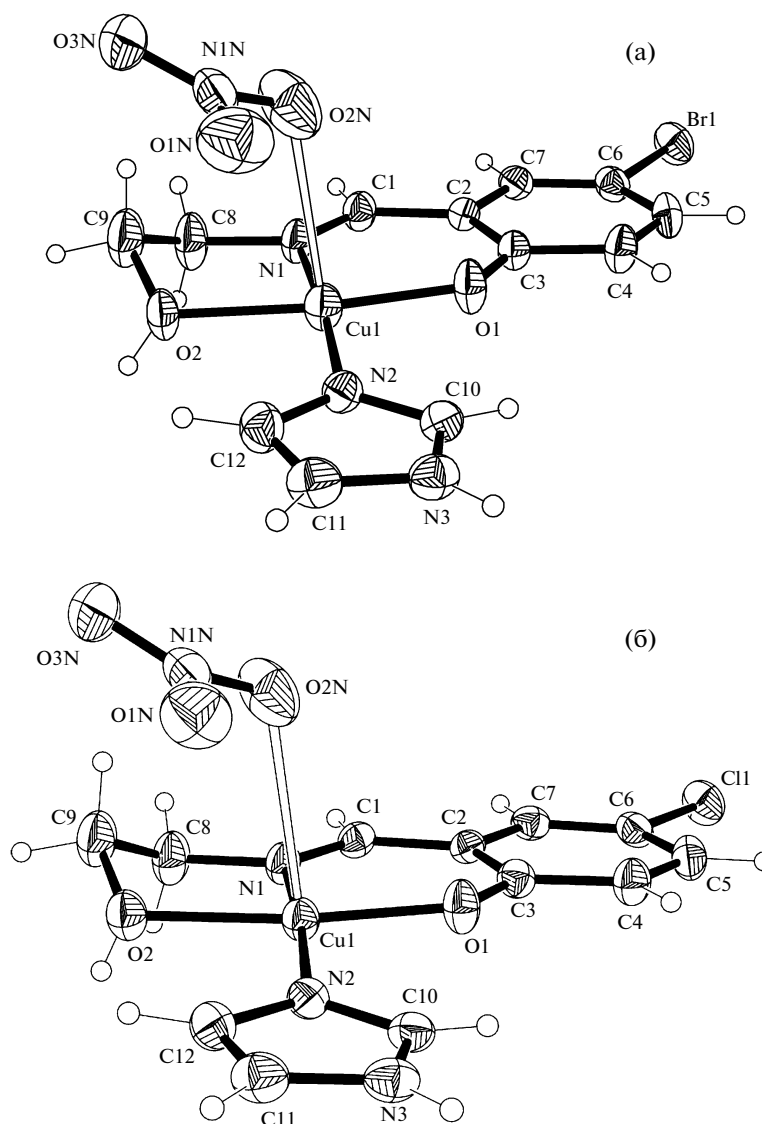


Рис. 1. Кристаллографически независимые части в структурах I (а) и II (б).

от апикальной связи  $\text{Cu1}-\text{O2N}$  к атомам металла подходят атомы галогена соседних комплексов, связанных с исходным центром симметрии, с расстояниями 3.291(2) и 3.252(1) Å соответственно.

В обеих структурах наблюдается небольшой перегиб шестичленных металлоциклов по линиям  $\text{O1}\cdots\text{N1}$ , двугранные углы между плоскостями  $\text{Cu1O1N1}$  и  $\text{O1C1C2C3N1}$  равны  $4.8^\circ$  и  $4.1^\circ$ . Следует отметить, что в родственных соединениях ди( $\mu$ -*о*-феноксид)-бис{нитрато-2-[2-(гидроксиэтил-имино)метил]фенолято-имидазолмеди(II)} [1], нитрато-2-[2-(гидроксиэтилимино)метил]фенолято-3-пиколинмеди(II) [7], 3-гидроксипропилсалицилальдиминатомеди [8], значения аналогичного двугранного угла равны  $20.6^\circ$ ,  $14.9^\circ$  и  $22.7^\circ$  соответственно, тогда как в нитрато-2-

[2-(гидроксиэтилимино)метил]фенолято-2-имидазолмеди [9], нитрато-2-[2-(гидроксиэтил-имино)метил]фенолято-4-пиколинмеди [10], 2-[2-(гидроксиэтил-имино)-метил]фенолято-2-имидазолмеди [11] такого перегиба не наблюдается. Пятичленные металлоциклы  $\text{Cu1O2N1C8C9}$  в исследованных комплексах имеют конформацию конверта — отклонения атомов C9 от среднеквадратичных плоскостей ( $\text{Cu1O2N1C8}$ ) равны  $-0.552$  и  $0.555$  Å, тогда как смещения атомов, составляющих данную плоскость, изменяются в пределах  $-0.046$ – $0.038$  и  $-0.033$ – $0.042$  Å соответственно. В комплексах I и II имидазол ( $\text{N2N3C10C11C12}$ ) развернут относительно оснований координационных многогранников центральных атомов на  $7.8^\circ$  и  $6.5^\circ$ .

В кристалле водородные связи с участием нитрато-групп объединяют комплексы I и II в трех-

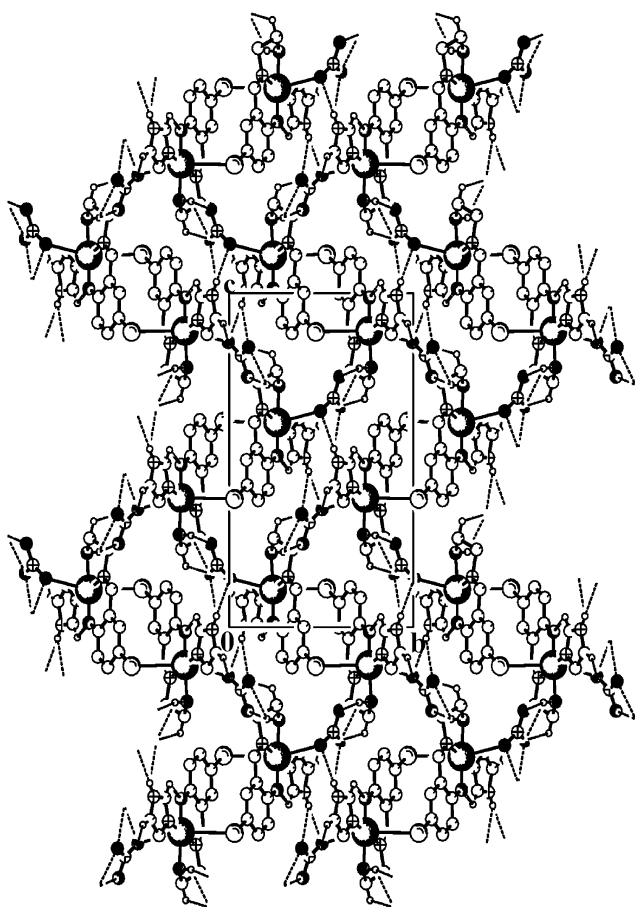


Рис. 2. Фрагмент упаковки в кристаллах I и II.

мерный каркас (рис. 2, табл. 3). При этом в обоих исследованных комплексах образуются также внутримолекулярные водородные связи между атомами кислорода салицилиденового фрагмента азометинов и атомами углерода имидазола  $C10-H \cdots O1$ .

В кристаллах I и II, согласно критерию, предложенному в [3] ( $CgI \cdots CgJ < 6.0 \text{ \AA}$ ,  $\beta < 60.0^\circ$ , где  $\beta$  – угол между вектором  $CgI \cdots CgJ$  и нормалью к ароматическому циклу  $CgI$ ), наблюдается  $\pi$ - $\pi$ -стэкинг-взаимодействие между циклами  $Cg1(N2, N3, C10, C11, C12)$  и  $Cg2(C2, C3, C4, C5, C6, C7)$ , а также  $Cg2$  и  $Cg3(Cu1O1, N1, C1, C2, C3)$ . В них расстояния  $Cg1 \cdots Cg2(1+x, y, z)$  и  $Cg2 \cdots Cg3(-x, 2-y, -z)$  между центроидами указанных фрагментов составляют 3.798, 3.844 и 3.780, 3.780  $\text{\AA}$ , а величины  $\beta$  равны соответственно  $32.9^\circ$ ,  $30.3^\circ$  и  $32.8^\circ$ ,  $27.0^\circ$ . Наряду с отмеченным  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействием в данных комплексах осуществляется  $Y-X \cdots Cg$ -( $\pi$ -кольцо)-взаимодействие ( $X \cdots Cg < 4.0 \text{ \AA}$ ,  $\gamma < 30.0^\circ$ , где  $\gamma$  – угол между вектором  $X \cdots Cg$  и нормалью к ароматическому циклу [3]). Так, для взаимодействия  $C6-Br1(C11) \cdots Cg3(-x, 2-y, -z)$  расстояния между атомами  $Br1, C11$  и центроидами металлоциклов равны 3.704 и 3.632  $\text{\AA}$ , а углы  $\gamma$  –  $28.4^\circ$  и  $28.0^\circ$ .

Таким образом, проведенное исследование показало, что введение галогенсодержащих заместителей в салицилиденовый фрагмент азометина приводит к образованию мооядерных изоструктурных комплексов. В кристаллах ацидо-

Таблица 3. Геометрические параметры водородных связей в соединениях I, II

Связь $D-H \cdots A$	Расстояние, $\text{\AA}$			Угол $DHA$ , град	Координаты атома $A$
	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$		
<b>I</b>					
$O2-H2O \cdots O1N$	0.82	2.26	3.001(5)	151	$-1+x, 1/2-y, -1/2+z$
$O2-H2O \cdots O3N$	0.82	2.16	2.899(5)	151	$-1+x, 1/2-y, -1/2+z$
$N3-H3 \cdots O1N$	0.86	2.47	3.055(5)	126	$1-x, 1-y, 1-z$
$N3-H3 \cdots O2N$	0.86	2.33	3.183(5)	174	$1-x, 1-y, 1-z$
$C9-H9 \cdots O1N$	0.97	2.46	3.056(5)	120	$-1+x, 1/2-y, -1/2+z$
$C10-H10 \cdots O1$	0.93	2.43	2.862(5)	109	$-x, -y, 1-z$
$C11-H11 \cdots O2N$	0.93	2.57	3.459(5)	159	$1+x, y, z$
<b>II</b>					
$O2-H2O \cdots O1N$	0.82	2.36	2.899(5)	124	$-1+x, 1/2-y, -1/2+z$
$O2-H2O \cdots O3N$	0.82	2.27	3.021(5)	152	$-1+x, 1/2-y, -1/2+z$
$N3-H3 \cdots O1N$	0.86	2.47	3.054(5)	126	$1-x, 1-y, 1-z$
$N3-H3 \cdots O2N$	0.86	2.37	3.223(5)	174	$1-x, 1-y, 1-z$
$C9-H9 \cdots O1N$	0.97	2.44	3.024(6)	118	$-1+x, 1/2-y, -1/2+z$
$C10-H10 \cdots O1$	0.93	2.44	2.871(5)	108	$-x, -y, 1-z$
$C11-H11 \cdots O2N$	0.93	2.49	3.373(6)	159	$1+x, y, z$

лиганды объединяют эти комплексы водородными связями в трехмерные каркасы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чумаков Ю.М., Цапков В.И., Антосяк Б.Я. и др. // Координац. химия. 2004. Т. 30. Вып. 7. С. 520.
2. *Sheldrick G.M.* SHELX97. Program for the Solution and Refinement of Crystal Structure. University of Göttingen, Germany, 1997.
3. *Spek A.L.* // J. Appl. Cryst. 2003. V. 36. P. 7.
4. *Bruno I.J., Cole J.C., Edginton P.R. et al.* // Acta Cryst. B. 2002. V. 58. P. 389.
5. *Allen F.H.* // Acta Cryst. B. 2002. V. 58. P. 380.
6. *Addison A.W., Rao J., Reedijk J. et al.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1984. P. 1349.
7. Чумаков Ю.М., Биюшкин В.Н., Малиновский Т.И. и др. // Координац. химия. 1989. Т. 15. № 3. С. 354.
8. Чумаков Ю.М., Антосяк Б.Я., Мазус М.Д. и др. // Кристаллография. 1998. Т. 46. Вып. 5. С. 859.
9. Чумаков Ю.М., Биюшкин В. Н., Малиновский Т. И. и др. // Координац. химия. 1988. Т. 14. № 9. С. 1273.
10. Чумаков Ю.М., Биюшкин В.Н., Малиновский Т.И. и др. // Координац. химия. 1989. Т. 15. № 8. С. 1074.
11. Чумаков Ю.М., Биюшкин В.Н., Малиновский Т.И. и др. // Координац. химия. 1990. Т. 16. № 7. С. 945.