

СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.737

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ  
ВОДОРОД-БИС[2-(4-ДИМЕТИЛАМИНОСТИРИЛ)-ХИНОЛИН-1-ОКСИД]  
ДИХЛОРКУПРАТА ПО РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫМ ДАННЫМ© 2013 г. Т. А. Екимова, В. А. Тафеенко\*, Л. А. Алешина, Р. С. Басалаев, В. П. Андреев,  
Я. П. Нижник

Петрозаводский государственный университет

E-mail: dery@psu.karelia.ru

\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Поступила в редакцию 26.06.2012 г.

По рентгенодифракционным данным от порошкового образца и монокристалла определена кристаллическая структура водород-бис[2-(4-диметиламиностирил)-хинолин-1-оксид] дихлоркупрата(I): кристаллы моноклинные, пр. гр.  $P2_1/n$ ,  $Z = 2$ . Две молекулы  $N$ -оксида 2-(4-диметиламиностирил)хинолина связаны друг с другом через находящийся в центре симметрии водород, образуя сложный катион.

DOI: 10.7868/S0023476113020082

## ВВЕДЕНИЕ

Гетероароматические  $N$ -оксиды и их комплексы с ионами различных металлов особенно интересны как материалы с высокой биологической активностью [1]. В связи с этим постоянно синтезируются новые соединения, получающиеся, как правило, в виде порошка. Иногда в этих образцах можно выбрать монокристалл, пригодный для рентгеноструктурного анализа.

Цель настоящей работы – определить кристаллическую и атомно-молекулярную структуры водород-бис[2-(4-диметиламиностирил)-хинолин-1-оксид] дихлоркупрата(I) на основе анализа рентгенодифракционных данных от порошка и монокристалла.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Первоначально задачей синтеза было получение молекулярного комплекса  $N$ -оксида 2-(4-диметиламиностирил)хинолина с хлоридом меди состава 2 : 1. Синтез проводили путем медленного добавления горячего этанольного раствора  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0.5 ммоль) к раствору лиганда (1 ммоль) в горячем этаноле.  $N$ -оксид 2-(4-диметиламиностирил)хинолина синтезировали, как описано в [2]. Образующийся черно-коричневый мелкокристаллический осадок промывали этанолом, диэтиловым эфиром, сушили на воздухе (выход 51%).

Из порошка был выбран монокристалл, однако для него удалось зарегистрировать дифракционные отражения лишь в области  $\theta \leq 20^\circ$ , т.е. для значений межплоскостных расстояний  $d_{hkl} \geq$

$\geq 2.25 \text{ \AA}$ . Для получения достаточно надежного решения структуры такого интервала оказалось недостаточно, поэтому были проведены исследования порошкового образца.

Рентгенографические данные для порошкового образца получены на дифрактометре ДРОН-6 в симметричной геометрии на отражение на  $\text{CuK}\alpha$ -излучении в интервале углов  $2\theta$  от  $3^\circ$  до  $70^\circ$  с шагом  $0.02^\circ$ . Время регистрации интенсивности при каждом фиксированном угле составляло 10 с. На порошковой рентгенограмме надежно регистрировались отражения до  $d_{hkl} = 1.78 \text{ \AA}$ , угол скольжения  $\theta = 35^\circ$ .

Индицирование порошковой рентгенограммы исследуемого соединения проводилось при помощи программы TREOR90 [3] по 40 дифракционным отражениям. Достоверность индицирования оценивалась по общепринятым факторам  $M_{20}$  [4] и  $F_N$  [5]. Полученные значения факторов достоверности составили:  $M_{20} = 22$ ,  $F_N = 23$ .

Основные кристаллографические данные, условия съемки и параметры уточнения структуры комплекса обоими методами приведены в табл. 1. Полученные значения параметров элементарной ячейки совпали в пределах погрешности эксперимента.

По дифракционным данным, полученным для монокристалла, структура расшифрована прямым методом. Показано, что молекулярный комплекс  $N$ -оксида 2-(4-диметиламиностирил)хинолина с  $\text{CuCl}_2$  состава 2 : 1 при синтезе не образовался. Полученное соединение представляет собой семи-соль  $N$ -оксида 2-(4-диметиламиностирил)хинолина с кислотой  $\text{H}\text{CuCl}_2(\text{I})$ .

**Таблица 1.** Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнение структуры  $C_{38}H_{37}Cl_2CuN_4O_2$ 

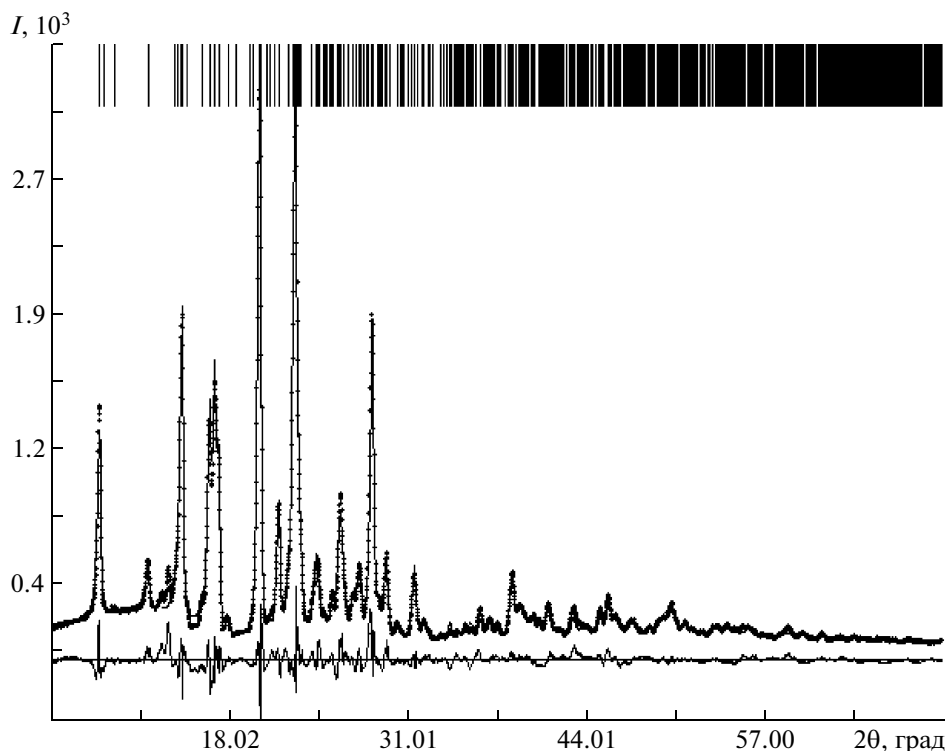
Монокристалл	
Сингония, пр. гр., $Z$	Моноклинная, $P21/n$ , 2
$a, b, c, \text{Å}$	10.675(2), 7.7504(10), 20.557(3)
$\beta$ , град	96.17(2)
$V, \text{Å}^3$	1690.9(5)
$D_x, \text{г/см}^3$	1.407
Излучение; $\lambda, \text{Å}$	$CuK\alpha$ , 1.54184
$\mu, \text{см}^{-1}$	2.684
$T$ , К	297(2)
Размер образца, мм	$0.1 \times 0.1 \times 0.05$
Дифрактометр	Enraf Nonius FR590
Тип сканирования	$\omega$
$T_{\min}, T_{\max}$	0.6180, 0.8572
$\theta_{\max}$ , град	64.99
Пределы $h, k, l$	$-12 \leq h \leq 12, 0 \leq k \leq 9, 0 \leq l \leq 24$
Число отражений: измеренных/независимых ( $N_1$ ), $R_{int}/c I > 2\sigma(I)$ ( $N_2$ )	3097/1030; 0.1876/1030
Метод уточнения	МНК по $F^2$
Число параметров	218
$R1/wR2$ по $N_1$	0.2156/0.1602
$R1/wR2$ по $N_2$	0.0595/0.1259
$S$	0.825
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$	-0.300/0.245
Программы	SHELX97 [6]
Порошок	
Излучение; $\lambda, \text{Å}$	$CuK\alpha$ , 1.54178
$a, b, c, \text{Å}$	10.680(2), 7.746(3), 20.547(7)
$\beta$ , град	96.1(0)
Число рефлексов	1522
Общее число точек	3255
Число уточняемых параметров	253
$R_p$ , %	7.1
$R_{wp}$ , %	9.2
$R_b$ , %	12.4
$R_{\text{exp}}$ , %	5.4
$S$	2.6

**Таблица 2.** Отдельные длины связей ( $d, \text{Å}$ ) и валентные углы ( $\omega$ , град)

Связь	$d$	Связь	$d$
Cu1—C11	2.088(2)	C5—C10	1.408(7)
N1—C2	1.334(6)	C6—C7	1.408(6)
N1—C9	1.385(7)	C7—C8	1.368(7)
N2—C16	1.355(7)	C8—C9	1.391(7)
N2—C19	1.440(6)	C9—C10	1.412(6)
N2—C20	1.450(6)	C11—C12	1.336(7)
C2—C11	1.434(7)	C12—C13	1.446(7)
C2—C3	1.425(7)	C13—C14	1.395(6)
C3—C4	1.352(3)	C13—C18	1.403(7)
C4—C10	1.391(2)	C15—C16	1.402(7)
C5—C6	1.358(7)	C16—C17	1.394(7)
Угол	$\omega$	Угол	$\omega$
C2N1O1	119.8(4)	C8C9C10	120.9(5)
C2N1C9	123.4(5)	C4C10C5	124.4(6)
O1N1C9	116.7(5)	C4C10C9	118.0(5)
C16N2C19	121.0(5)	C5C10C9	117.5(6)
C16N2C20	121.9(6)	C12C11C2	124.4(6)
C19N2C20	116.8(5)	C2C11H11	117.8(2)
N1C2C11	118.8(5)	C11C12C13	128.0(6)
N1C2C3	117.8(5)	C13C12H12	116.0(2)
C11C2C3	123.3(6)	C14C13C18	116.4(5)
C4C3C2	120.2(6)	C14C13C12	118.9(6)
C4C3H3	119.9(2)	C18C13C12	124.7(6)
C3C4C10	121.6(6)	C15C14C13	121.6(6)
C3C4H4	119.2(2)	C13C14H14	119.2(3)
C6C5C10	121.6(6)	C14C15C16	121.8(6)
C6C5H5	119.2(2)	C16C15H15	119.1(2)
C5C6C7	119.6(6)	N2C16C17	122.0(6)
C5C6H6	120.2(3)	N2C16C15	121.8(6)
C8C7C6	120.8(7)	C17C16C15	116.2(5)
C6C7H7	119.6(1)	C18C17C16	122.2(6)
C7C8C9	119.5(6)	C16C17H17	118.9(2)
C9C8H8	120.2(1)	C17C18C13	121.7(6)
N1C9C8	120.4(5)	C13C18H18	119.1(3)
N1C9C10	118.6(6)		

Уточнение структурных и профильных характеристик порошковой рентгенограммы проводилось при помощи программы MR1A [7]. Уточнение методом Ритвельда происходило в несколько этапов. На первом этапе были зафиксированы

структурные параметры, уточнялись профильные характеристики и параметры, определяющие характер и величину текстуры. Параметры текстуры рассчитывались с использованием метода разложения по симметризованным гармоникам вплоть



**Рис. 1.** Уточнение методом Ритвельда структурных и профильных параметров для водород-бис[2-(4-диметиламино-стирил)-хинолин-1-оксид]дихлор-купрата; расчет – сплошная кривая (практически совпадающая с экспериментальными данными); разность экспериментальной и рассчитанной кривых распределения интенсивности – кривая внизу.

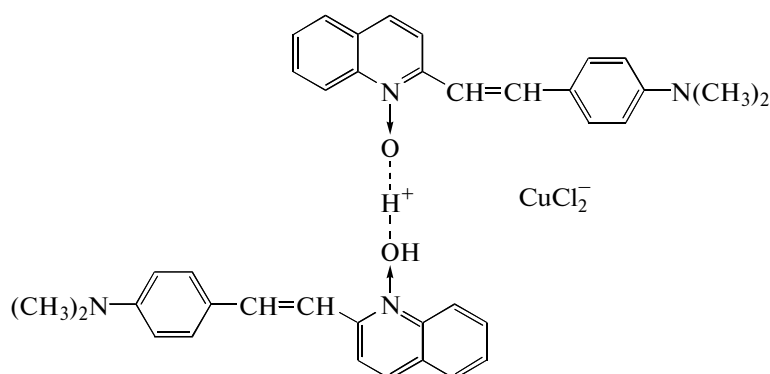
до 15 порядка включительно [8]. На следующем этапе в число уточняемых параметров включались координаты атомов и изотропные тепловые факторы. Результат уточнения представлен на рис. 1.

Отдельные длины связей и валентные углы (табл. 2) рассчитаны по координатам атомов, полученным для монокристалла. Координаты атомов и другие экспериментальные данные депониро-

ваны в Кембриджском банке структурных данных под номером CCDC 771331 для монокристалльных и номером CCDC 771332 для порошковых данных.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Лиганды в комплексе плоские, связаны друг с другом через атом водорода, образуя сложный катион.



Атом водорода находится в центре инверсии. Сами лиганды расположены в параллельных плоскостях, находящиеся друг от друга на расстоянии 2.443 Å (рис. 2). Расстояние O1...O1' равно

2.454(6) Å, угол O1–H1–O1' равен 180°. Найденное расстояние O...O незначительно больше аналогичных расстояний в известных молекулярных комплексах [9–12]: от 2.396 Å в гидробромиде *N*-

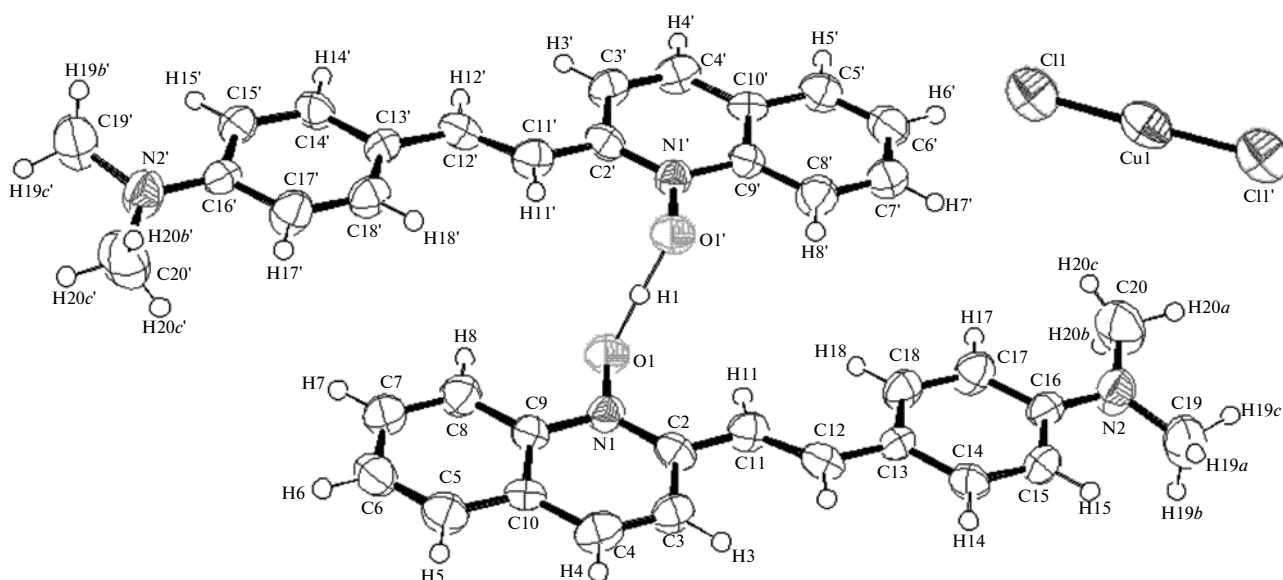


Рис. 2. Строение катиона водород-бис[2-(4-диметиламиностирил)-хинолин-1-оксид] и дихлоркупрат-аниона.

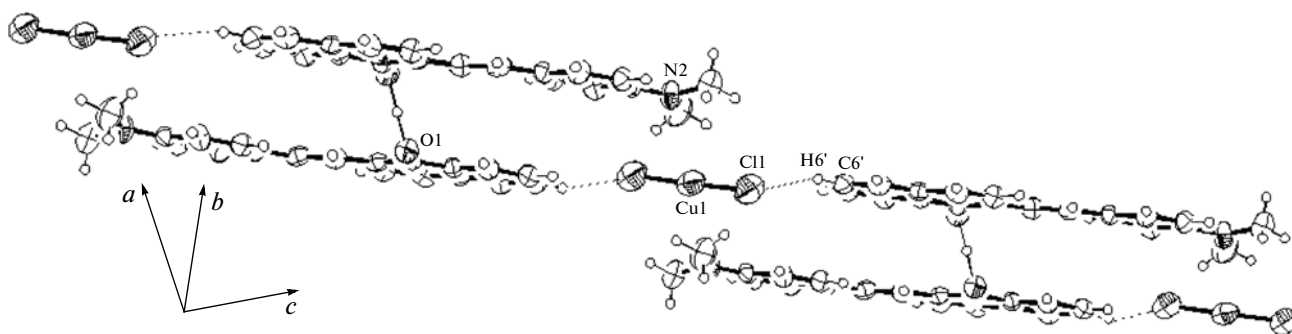


Рис. 3. Кристаллическая упаковка водород-бис[2-(4-диметиламиностирил)-хинолин-1-оксид] дихлоркупрата вдоль оси *c*. Пунктирная линия – межмолекулярные Н-связи.

оксида  $\alpha$ -пиколина [9] до 2.414 Å в тригидрате гидрохлорида *N*-оксида  $\alpha$ -пиколина [9]. Торсионный угол O1–N1–O1'–N1' равен 180°. Угол N1–O1–N1 107.1(3)°, что согласуется с литературными данными: аналогичный угол в тригидрате гидрохлорида *N*-оксида  $\alpha$ -пиколина [9] составляет 107.73°, а в водород-бис(2-нонилпиридин-1-оксид)тетрахлораурате(III) – 108.78° [13].

Длина связи N1–O1 равна 1.358(7) Å. В различных соединениях [9–19], в которых лиганды также связаны через водород, она варьируется от 1.314 Å в водород-бис(2-нонилпиридин-1-оксид)тетрахлораурате(III) [13] до 1.405 Å в тригидрате гидрохлорида *N*-оксида  $\alpha$ -пиколина [9].

Торсионные углы N1–O1–N1–C2 и N1–O1–N1–C9 равны –72.(4)° и 110.(4)° соответственно.

Дихлорокупрат-анион образует слабые водородные связи C–H...Cl с атомами водорода органического катиона (рис. 3), объединяющие кати-

оны и анионы в бесконечные цепочки вдоль оси *c*. C11...H6' 2.934(2) Å, C11–C6'–H6' 154.5(4)°. По данным [10, 11, 13, 16–17], аналогичные межмолекулярные связи возникают в структурах водород-бис(пиридин-*N*-оксид)тетрахлороурата(III), водород-бис(3-метилпиридин-*N*-оксид)тетрахлороурата(III), водород-бис(2-нонилпиридин-1-оксида)тетрахлороурата(III), водород-бис(2-метилпиридин-*N*-оксид)тетрахлороурата(III) и водород-бис(2,6-диметил-пиридин-*N*-оксид)тетрахлороурата(III). Расстояния Cl–H варьируют в достаточно широком диапазоне от 2.683 до 2.942 Å.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Albini A., Pietra S.* Heterocyclic N-oxides. Boca Raton; Arbor Ann; Boston: CRC Press, 1991. 312 p.
2. *Андреев В.П., Рыжиков А.В., Теканова С.В.* // Химия гетероцикл. соединений. 1995. № 4. С. 518.

3. *Werner P.E., Eriksson L., Westadhl M.* // *J. Appl. Cryst.* 1985. V. 18. P. 367.
4. *de Wolff P.M.* // *J. Appl. Cryst.* 1968. V. 1. P. 108.
5. *Smith G.S., Snyder R.L.* // *J. Appl. Cryst.* 1979. V. 12. P. 60.
6. *Sheldrick G.M.* // *Acta Cryst. A.* 2008. V. 64. P. 112.
7. *Zlokazov V.B., Chernyshev V.V.* // *J. Appl. Cryst.* 1992. V. 25. P. 447.
8. *Järvinen M.* // *J. Appl. Cryst.* 1993. V. 26. P. 525.
9. *Speakman J.C., Muir K.W.* // *Croat. Chem. Acta.* 1982. V. 55. P. 233.
10. *Hussain M.S., Schlemper E.O.* // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1982. P. 751.
11. *Hussain M.S., al-Hamoud S.A.A.* // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1985. P. 749.
12. *Hussain M.S.* // *Polyhedron.* 1996. V. 15. P. 645.
13. *Drew M.G.B., Glaves L.R., Hudson M.J.* // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1985. P. 771.
14. *Wasicki J., Jaskolski M., Pajak Z. et al.* // *J. Mol. Struct.* 1999. V. 476. P. 81.
15. *Cherkasova T.G., Mezentsev K.V.* // *Coord. Chem. (Russ.).* 2002. V. 28. P. 510.
16. *Sakhawathussain M., al-Hamoud S.A.A.* // *Inorg. Chem. Acta.* 1984. V. 82. P. 111.
17. *Hussain M.S., al-Hamoud S.A.A.* // *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* 1986. V. 16. P. 647.
18. *Sanmartin J., Bermejo M.R., Fondo M. et al.* // *J. Coord. Chem.* 1999. V. 48. P. 97.
19. *Jaskolski M., Gdaniec M., Kosturkiewicz Z., Szafran M.* // *Pol. J. Chem.* 1978. V. 53. P. 2399.