

УДК 541.49+548.736

**СТРУКТУРА НОВОГО КОМПЛЕКСА МЕДИ(II)
С 3-МЕТИЛ-5-КАРБОКСИЛАТОПИРАЗОЛОМ**© 2008 Л.Г. Лавренова^{1*}, Е.В. Пересыпкина¹, А.С. Жилин¹, О.Г. Шакирова¹,
М.Н. Новиков², С.Ф. Василевский²¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск²Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 7 мая 2008 г.

Методом РСА определена молекулярная и кристаллическая структура нового комплексного соединения нитрата меди(II) с 3-метил-5-карбоксилатопиразолом ($\text{CH}_3\text{PzCOO}^-$) состава $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{PzCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Показано, что карбоксилат-ион выполняет тридентатно-мостиковую функцию. В экваториальной плоскости координация осуществляется через пиридиновый атом N пиразола и один из атомов O карбоксилатной группы с образованием пятичленного металлоцикла CuNOC_2 . Второй атом O одного из лигандов присоединяется к соседнему иону меди(II) с образованием бесконечной линейной цепочки. Координационный полиэдр атома меди — квадратная пирамида, узел CuN_2O_3 .

Ключевые слова: кристаллическая и молекулярная структура, комплекс, медь, производные пиразола.

ВВЕДЕНИЕ

Производные пиразола занимают одно из важных мест в химии гетероциклов. Это связано с их доступностью, высокой термо- и химической стабильностью, широким спектром применения в медицине [1]. В частности, они обладают антиаритмическим и антигипотензивным действием, а также антимикробной активностью [1, 2]. Комплексные соединения меди(I) на основе незамещенных по азоту пиразолов находят применение в качестве катализаторов стереоселективного превращения олефинов в циклопропаны — важный класс биологически активных соединений [3].

3(5)-Замещенные производные пиразола, имеющие в качестве заместителей карбокси- и карбометокси-группы, обладают богатыми координационными возможностями [4, 5]. Пиразольный цикл присоединяется к металлу монодентатно пиридиновым атомом N, пиразолат-ион координируется по бидентатно-мостиковому типу атомами N(1), N(2) цикла, подобно 1,2,4-триазолам. Карбокси- и карбометокси-группы могут дополнительно присоединяться к металлу, и в зависимости от условий реализуются различные типы координации карбоксипиразолов — от бидентатно-циклической до тетрадентатной, а для пиразолат-иона получены комплексы переходных металлов с тетра-, пента- и гексадентатной координацией [5]. При этом образуются моно-, би- или олигодерные комплексы [4—10]. Последние могут иметь цепочечное, слоистое или пространственное строение [10]. Изучение температурной зависимости магнитных свойств соединений этого класса показало, что в них наблюдаются обменные взаимодействия преимущественно антиферромагнитного характера.

Представлялось целесообразным определить и исследовать молекулярную и кристаллическую структуру нового комплекса меди(II) с 3-метил-5-карбоксилатопиразолом.

* E-mail: ludm@che.nsk.su

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза использовали $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ квалификации "ч.", перекристаллизованный из воды. Лиганды для синтеза — 3(5)-карбокси-5(3)-метилпиразол (CH_3PzCOOH) и 3(5)-метокси-карбонил-5(3)-метилпиразол ($\text{CH}_3\text{PzCOOCH}_3$) — синтезированы по методикам, приведенным в работе [11].

Синтез $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{PzCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. 0,004 моль (0,50 г CH_3PzCOOH или 0,56 г $\text{CH}_3\text{PzCOOCH}_3$) растворяли при нагревании в 10 мл этанола и прибавляли к горячему раствору 0,002 моль (0,48 г) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в 10 мл этанола. Образовывались темно-голубые растворы, из которых после охлаждения выпадали осадки комплексов голубого цвета. Осадки отфильтровывали и промывали этанолом. Высушивали на воздухе. Выход составлял 80 % от теоретического. Анализ осадков показал, что в обоих случаях образуется комплекс состава $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{PzCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Монокристаллы $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{PzCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ получали путем медленной кристаллизации из маточных растворов после отфильтровывания осадков мелкокристаллической фазы.

Анализ на содержание меди проводили комплексонометрически после разложения навесок комплекса в смеси H_2SO_4 и HClO_4 . Элементный анализ на содержание С, Н, N выполняли в лаборатории микроанализа НИОХ СО РАН на анализаторе Carlo Erba по стандартной методике. Найдено, %: С 35,4, Н 3,3, N 16,7, Cu 18,7. Для $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{CuO}_5$ вычислено, %: С 36,2, Н 3,6, N 16,8, Cu 19,1.

Строение соединения установлено методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Кристаллографические характеристики и детали дифракционного эксперимента приведены в табл. 1, основные длины связей и величины валентных углов — в табл. 2. Все измерения проведены по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенный двухкоординатным CCD детектором, при температуре 100,0(2) К с использованием излучения молибденового анода ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) и графитового монохроматора. Интенсивности отражений измерены методом ω - и ϕ -сканирования узких ($0,5^\circ$) фреймов до $\theta = 50,0^\circ$. Поглощение учтено эмпирически по программе SADABS [12]. Структура расшиф-

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{pzCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Формула	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{CuN}_4\text{O}_5$
Молекулярная масса	331,78
Температура, К	100,0(2)
Излучение (λ , Å)	MoK_α (0,71073)
Сингония	Моноклиническая
Пространственная группа, Z	$P2_1/c$, 4
a, b, c, Å	8,2338(2), 15,6694(4), 9,8905(3)
α , β , γ , град.	90, 105,3100(10), 90
V, Å^3	1230,77(6)
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1,791
μ , мм ⁻¹	1,802
F(000)	676
Форма кристалла (размеры, мм)	Пластика, 0,20×0,11×0,05
Область сбора данных по θ , град.	2,50—31,22
Интервалы индексов отражений	$-11 \leq h \leq 10$, $-22 \leq k \leq 19$, $-13 \leq l \leq 13$
Измер. / независ. отражений	12805 / 3546
Отражений с $I \geq 2\sigma(I)$	2934 ($R_{\text{int}} = 0,0299$)
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F^2
Число уточняемых параметров	183
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0,0508
wR_2 (все отражения)	0,1046
GOOF (все отражения)	1,113
Остаточная электронная плотность (мин/макс), е/Å ³	-1,259/2,183

Т а б л и ц а 2

Длины связей и величины валентных углов в соединении Cu(CH₃PzCOO)₂·H₂O

Связь	Длина связи, Å	Связь	Длина связи, Å	Валентный угол	Величина, град.
Cu(1)—O(1)	1,989(2)	N(2)—C(4)	1,347(5)	O(1)—Cu(1)—O(2a)	99,72(9)
Cu(1)—O(2a)*	2,201(2)	N(3)—N(4)	1,343(4)	O(1)—Cu(1)—O(3)	160,75(9)
Cu(1)—O(3)	1,992(2)	N(3)—C(7)	1,342(4)	O(3)—Cu(1)—O(2a)	99,49(9)
Cu(1)—N(1)	1,953(3)	N(4)—C(9)	1,358(4)	N(1)—Cu(1)—O(1)	81,50(9)
Cu(1)—N(3)	1,965(3)	C(1)—C(2)	1,489(4)	N(1)—Cu(1)—O(2a)	97,01(11)
O(1)—C(1)	1,280(4)	C(2)—C(3)	1,388(5)	N(1)—Cu(1)—O(3)	94,87(10)
O(2)—Cu(1b)	2,201(2)	C(3)—C(4)	1,387(5)	N(1)—Cu(1)—N(3)	166,29(10)
O(2)—C(1)	1,244(4)	C(4)—C(5)	1,495(5)	N(3)—Cu(1)—O(1)	97,06(9)
O(3)—C(6)	1,273(4)	C(6)—C(7)	1,490(4)	N(3)—Cu(1)—O(2a)	96,68(11)
O(4)—C(6)	1,254(3)	C(7)—C(8)	1,389(5)	N(3)—Cu(1)—O(3)	81,97(10)
N(1)—N(2)	1,345(4)	C(8)—C(9)	1,390(4)		
N(1)—C(2)	1,338(4)	C(9)—C(10)	1,488(5)		

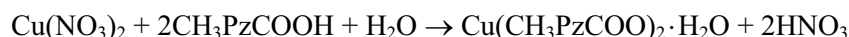
* Коды симметрии: (a): x, -y+1/2, z+1/2; (b): x, -y+1/2, z-1/2.

рована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXTL [13]. Атомы водорода органических лигандов были уточнены в геометрически рассчитанных позициях, атомы водорода сольватной молекулы воды не локализованы.

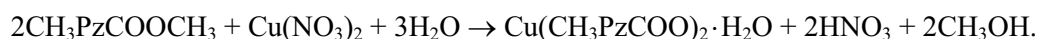
Координаты атомов и величины тепловых параметров депонированы в Кембриджском банке структурных данных, депозитарный номер CCDC 683612.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Комплексное соединение состава Cu(CH₃PzCOO)₂·H₂O выделено двумя методами — по реакции этанольных растворов нитрата меди и 3(5)-карбокси-5(3)-метилпиразола



или путем взаимодействия нитрата меди(II) с 3(5)-метоксикарбонил-5(3)-метилпиразола в том же растворителе



Это означает, что в процессе реакции комплексообразования лиганда с нитратом меди(II) происходит гидролиз сложноэфирной группы до карбоксильной. Такой гидролиз в отсутствие минеральных кислот является достаточно неожиданным. Следует отметить, что даже в водных растворах серной кислоты при нагревании до 80 °С производные пиразола с метоксикарбонильными группами в 3- и (или) 5-положении цикла гладко иодируются без затрагивания сложноэфирной группы [14]. Можно предположить, что в данном случае гидролиз сложноэфирной группы обусловлен каталитическим влиянием иона меди(II). Механизм этой реакции в дальнейшем будет изучаться.

По данным РСА Cu(CH₃PzCOO)₂·H₂O имеет цепочечное строение. 3-Метил-5-карбоксилатопиразол координируется к меди двумя разными способами (рис. 1). Одна кристаллографически независимая молекула лиганда координируется к атому Cu(II) бидентатно-циклически за счет атомов N² (N(3) на рис. 1) пиразольного цикла и O(3) карбоксилатной группы. Вторая кристаллографически независимая молекула лиганда выполняет тридентатно-мостиковую функцию. В экваториальной плоскости координация осуществляется через пиридиновый атом N² пиразола (N(1) на рис. 1) и атом O(1) карбоксилатной группы с образованием пятичленного металлоцикла CuNOC₂. Атом O(2) лиганда присоединяется к соседнему иону меди(II) с образованием бесконечной линейной цепочки (рис. 2).

Интересно отметить, что второй атом кислорода карбоксильной группы O(4) бидентатно-циклически координированной молекулы лиганда образует "внутримолекулярную" водород-

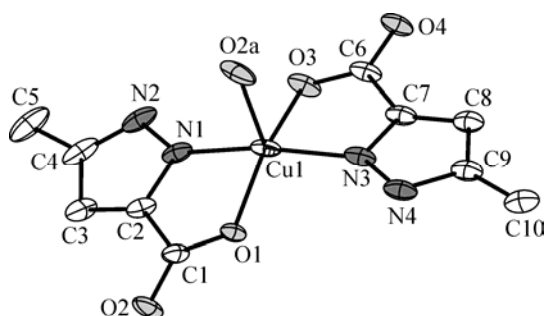


Рис. 1. Фрагмент структуры $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{PzCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Атомы водорода не показаны для ясности. Атом O(2a) размножен операцией симметрии $x, 0,5-y, 0,5+z$

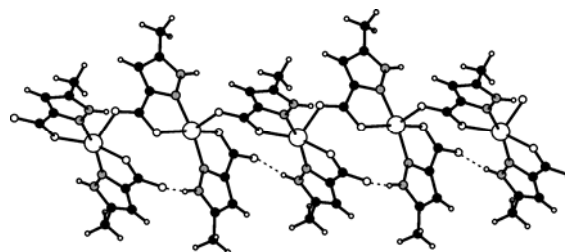


Рис. 2. Вид цепочки $\{\text{Cu}(\text{CH}_3\text{PzCOO})_2\}$, идущей в направлении $[001]$. Пунктиром показаны внутримолекулярные водородные связи $\text{NH}(\text{Pz}) \dots \text{O}(\text{COO})$ длиной $2,731(3) \text{ \AA}$

ную связь с протонированным атомом азота N(4) пиразольного цикла, координированного к соседнему по цепочке атому меди, расстояния $\text{N}(\text{H}) \dots \text{O}(\text{COO})$ составляют $2,731(3) \text{ \AA}$. Координационный полиэдр атома меди — квадратная пирамида, узел CuN_2O_3 . Различная координация не приводит к значимому изменению геометрических параметров молекулы лиганда (см. табл. 2). Нейтральные цепочки $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{PzCOO})_2]_\infty$ расположены вдоль направления $[001]$. Они связаны между собой посредством водородных связей между соседними цепочками (расстояния $\text{N}(\text{H}) \dots \text{O}(\text{COO})$ $2,731(3) \text{ \AA}$), а также через сольватные молекулы воды (расстояния $\text{N}(\text{H}) \dots \text{O}(\text{H}_2\text{O})$ $2,704(4) \text{ \AA}$). Кроме того, между пиразольными циклами, содержащими атом N(1), реализуются π — π -стекинговые взаимодействия. Данные циклы симметрично связаны центром инверсии пр. гр. $C2/c$, что обеспечивает их строгую параллельность, причем расстояния между плоскостями циклов составляют $3,42 \text{ \AA}$. Таким образом, выполняются два основных структурных критерия существования π — π -стекинга [15]. Бидентатно координированный лиганд в стекинговых взаимодействиях не участвует.

Таким образом, определена молекулярная и кристаллическая структура нового полиядерного комплекса меди(II) с 3-метил-5-карбоксилатопиразолом состава $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{PzCOO})_2]_\infty$. Показано, что один из лигандов в его составе присоединяется к металлу по бидентатно-циклическому типу, второй лиганд является тридентатно-мостиковым. Полученное соединение является первым примером комплекса с лигандами данного класса, который имеет полиядерное цепочечное строение.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 07-03-00048а), фонда CRDF RUXO (грант N 008-NO-06) и Химического Сервисного центра СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vasilevsky S.F., Tretyakov E.V., Elguero J. // Adv. Het. Chem. — 2002. — **82**. — P. 1 — 99.
2. Farghaly A.-R., El-Kashef H. // Monats. Chem. — 2005. — **136**, N 2. — P. 217 — 227.
3. Maspero A., Brenna S., Galli S., Penoni A. // J. Organomet. Chem. — 200. — **672**. — P. 123 — 129.
4. Pan L., Frydel T., Sander M.B. et al. // Inorg. Chem. — 2001. — **40**, N 6. — P. 1271 — 1283.
5. King P., Cleras R., Anson C.F., Powell A.K. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. — 2004. — P. 852 — 861.
6. Bayon J.C., Esteban P., Net G. et al. // Inorg. Chem. — 1991. — **30**, N 11. — P. 2572 — 2574.
7. Angaroni M., Adrizzoia G.A., Monica G.L. et al. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. — 1992. — P. 2715 — 2721.
8. Zhang H., Fu D., Ji F. et al. // Ibid. — 1996. — P. 3799 — 3803.
9. Drissen W.L., Chang L., Finazzo C. et al. // Inorg. Chim. Acta. — 2003. — **350**. — P. 25 — 31.
10. King P., Cleras R., Anson C.E. et al. // Inorg. Chem. — 2003. — **42**, N 11. — P. 3492 — 3500.
11. Shofield K., Grimmet M.K., Keene B.R.T. The Azoles. — L.: Cambridge University Press, 1967.
12. Sheldrick G.M., SADABS, Program for empirical X-ray absorption correction. — Bruker — Nonius, 1990 — 2004.
13. Bruker, SHELXTL. Version 6.22. (2003) — Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA.
14. Василевский С.Ф., Шварцберг М.С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1980. — № 5. — С. 1071 — 1077.
15. Janiak C. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. — 2000. — С. 3885 — 3896.