

Г.Г.Репіч, С.І.Орисик, В.І.Пехньо

СИНТЕЗ ТА КРИСТАЛІЧНА БУДОВА КОМПЛЕКСУ Ag(I) З САЛІЦИЛІДЕНГІДРАЗОНОМ ФЕНІЛОЦТОВОЇ КИСЛОТИ

Вперше синтезовано та виділено в кристалічному стані комплекс Ag(I) з O,N,O-координацією саліциліденгідрозону фенілоцтової кислоти. Дослідження його структури методом рентгеноструктурного аналізу показало, що іон аргентуму формує сильно викривлений октаедричний координаційний поліедр. Встановлено, що навіть у нейтральному середовищі молекули ліганду координуються в молекулярній формі без депротонування OH-групи фенокисьного ядра, що приводить до утворення комплексу катіонного типу. Виявлено, що при розчиненні в ДМСО комплекс зазнає руйнації внаслідок перекоординації центрального іона молекулами розчинника.

ВСТУП. Хімія гідразонів розпочала інтенсивно розвиватись всередині минулого століття. Результати перших досліджень узагальнені в книзі Ю.П.Китаєва і Б.І.Бузикіна “Гідразони” [1]. За останні роки інтерес до гідразонів та комплексних сполук на їх основі знову зріс [2–8], що зумовлено широким спектром їх біологічної активності: протитуберкульозної, протибактеріальної, протигрибкової, протипухлинної, протівірусної та ін. [7–10]. Деякі з них використовуються в медпрактиці (фтівазид, салюзид) та сільському господарстві [4]. Крім того, координаційні сполуки гідразонів проявляють каталітичні [11], люмінесцентні [12] та магнітні [13] властивості.

Ацилгідрозони саліцилового альдегіду (саліциліденгідрозони) добре відомі як лігандні системи, що наділені здатністю до тридентатно хелатного O,N,O-способу координації з широким рядом іонів перехідних металів та можуть утворювати біс- [14, 15] чи тріслігандні (для лантанідів) [16, 17] координаційні сполуки. У співвідношенні M:L=1:1 вони формують комплекси, в яких вільні координаційні положення центрального атома займають аніонні [11, 14, 18] чи нейтральні [12, 19] молекули іншого гетероліганду або розчинника [11, 18]. Особливістю даних лігандних систем є їх здатність до амідно-імідольної таутомерії, внаслідок чого вони можуть приймати участь в координації як у формі моно- (а) чи діаніона (б), так і в молекулярній формі (в) без депротонування [20] (схема 1).

Пошук у Кембриджській структурній базі даних [21] за 2015 рік виявив 867 структур координаційних сполук перехідних металів з O,N,O-

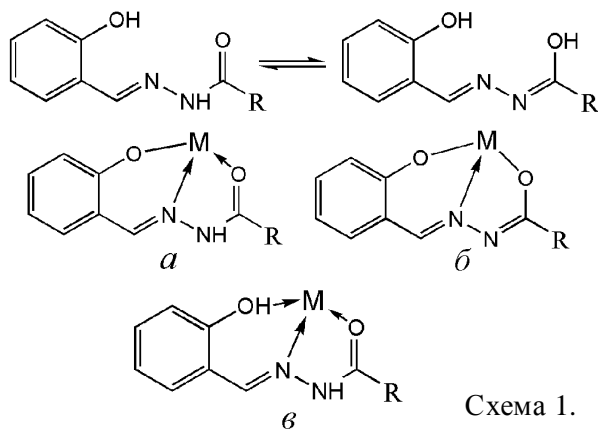
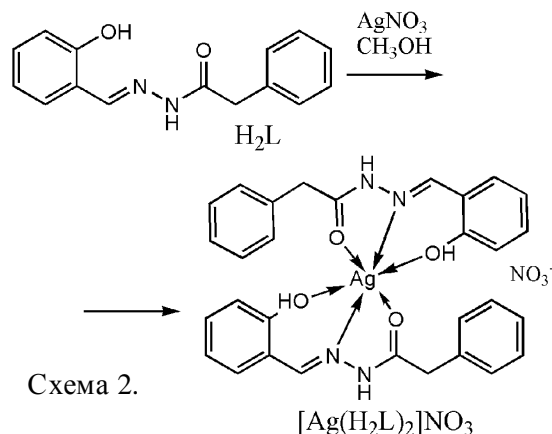


Схема 1.

координуваними ацилгідрозонами саліцилового альдегіду і, разом з тим, не виявлено жодного рентгеноструктурно охарактеризованого комплексу Ag(I) з O,N,O-координацією даного класу лігандів.

У даній роботі вперше приведено синтез комплексу аргентуму з O,N,O-координацією саліциліденгідрозону фенілоцтової кислоти (СГФОК) та його кристалічну будову, встановлену методом рентгеноструктурного аналізу.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Синтез комплексу $[Ag(H_2L)_2]NO_3$ проводили за схемою 2. Він кристалізується в хіральній просторовій групі C_2 . Асиметрична комірка містить дві незалежні молекули комплексу (позначені індексами А і В) з однаковою молекулярною будовою (рисунок, а). Обидві молекули є центросиметричними, де атоми Ag(1A) та Ag(1B) розміщені в центрах інверсії. Координаційний поліедр атомів Ag(1A) та Ag(2B) має форму сильно деформованого октаедра з величи-



ною прилеглих кутів у діапазоні 67.7–168.1° та 68.2–162.2° відповідно (табл. 1). Молекули гідрозону координуються до атома Ag в молекулярній формі за типовим для нього O,N,O-хелатним способом через атоми O(1) недепротонованої OH-групи фенокиського ядра, N(1) азометинової та O(2) карбонільної груп, утворюючи п'яти- та шестичленні металоцикли. Довжини зв'язків N(2A)–C(8A) 1.342(5) Å, N(2B)–C(8B) 1.330(5) Å, O(2A)–C(8A) 1.232(5) Å, O(2B)–C(8B) 1.251(5) Å вказують на амідну таутомерну форму координованих молекул ліганду.

П'ятичленні металоцикли є плоскими з середнім відхиленням від абсолютно плоскої конфігурації 0.0443 Å для {Ag(1A)–O(2A)–C(8A)–N(2A)–N(1A)} та 0.0255 Å для {Ag(1B)–O(2B)–C(8B)–N(2B)–N(1B)}, тоді як шестичленні є значно деформованими, їх середнє відхилення від абсолютно плоскої конфігурації складає 0.1091 Å для {Ag(1A)–N(1A)–C(7A)–C(6A)–C(1A)–O(1A)} та 0.1982 Å для {Ag(1B)–N(1B)–C(7B)–C(6B)–C(1B)–O(1B)}. Двогранний кут між площинами 5- і 6-членних металоциклів становить 8.6 та 12.0° для молекул А і В відповідно. Саліциліденгідрозонний фрагмент ліганду в молекулі комплексу А є майже плоским. Середнє відхилення від абсолютно плоскої конфігурації для {O(1)–C(1)–C(2)–C(3)–C(4)–C(5)–C(6)–C(7)–N(1)–N(2)–C(8)–C(9)–O(2)} молекули А не перевищує 0.0502 Å, тоді як друга молекула ліганду сильно деформова-

на. Середнє відхилення для аналогічного структурного фрагменту молекули В дорівнює 0.1438 Å. Бензильні фрагменти лігандів повернуті відносно площин основної частини молекули, торсіонний кут N(2)–C(8)–C(9)–C(10) становить 111.46 та 150.28° для молекул А і В відповідно. Така сильна деформація координаційного поліедру комплексу та утворених металоциклів може бути пов'язана зі значно більшими довжинами координаційних зв'язків за участю атома Ag у порівнянні з аналогічними в комплексах Cu(II) [19], що утворюють координаційні поліедри більш правильної форми.

Два нітрат-іони займають зовнішньосферне положення, найкоротша відстань яких до центрального атома становить 5.540 Å. У кристалічній структурі молекули утворюють стопки вздовж кристалографічної осі [010], сполучені міжмолекулярними водневими зв'язками O(1A)–H(1A)...O(2A), O(1B)–H(1B)...O(2B), які поєднують

Таблиця 1
Довжини зв'язків та кути в структурі комплексу $[Ag(H_2L)_2]NO_3$

Зв'язок	Довжина, Å	Кут	Значення, град
Ag(1A)–O(1A)	2.478(3)	O(2B)–Ag(1B)–O(1B)	135.01(9)
Ag(1A)–O(2A)	2.420(3)	N(1B)–Ag(1B)–O(1B)	70.94(11)
Ag(1A)–N(1A)	2.470(3)	O(2B)–Ag(1B)–N(1B)	68.20(11)
Ag(1B)–O(1B)	2.524(3)	O(1B)–Ag(1B)–O(1B)# 1	79.03(13)
Ag(1B)–O(2B)	2.490(3)	O(2B)–Ag(1B)–O(2B)# 1	94.88(14)
Ag(1B)–N(1B)	2.385(3)	N(1B)–Ag(1B)–O(2B)# 1	99.31(10)
O(2A)–C(8A)	1.232(5)	N(1B)–Ag(1B)–N(1B)# 1	162.17(17)
O(2B)–C(8B)	1.251(5)	N(1B)–Ag(1B)–O(1B)# 1	124.44(10)
N(2A)–C(8A)	1.342(5)	O(2B)–Ag(1B)–O(1B)# 1	109.66(10)
N(2B)–C(8B)	1.330(5)	O(2A)–Ag(1A)–O(1A)	135.02(9)
N(1A)–C(7A)	1.287(5)	N(1A)–Ag(1A)–O(1A)	69.65(12)
N(1B)–C(7B)	1.280(5)	O(2A)–Ag(1A)–N(1A)	67.56(11)
N(1A)–N(2A)	1.397(5)	O(1A)–Ag(1A)–O(1A)# 2	77.32(13)
N(1B)–N(2B)	1.396(4)	O(2A)–Ag(1A)–O(2A)# 2	89.24(14)
O(1A)–C(1A)	1.366(5)	N(1A)–Ag(1A)–O(2A)# 2	103.55(11)
O(1B)–C(1B)	1.365(5)	N(1A)–Ag(1A)–N(1A)# 2	168.1(2)
		N(1A)–Ag(1A)–O(1A)# 2	120.64(11)
		O(2A)–Ag(1A)–O(1A)# 2	113.85(10)

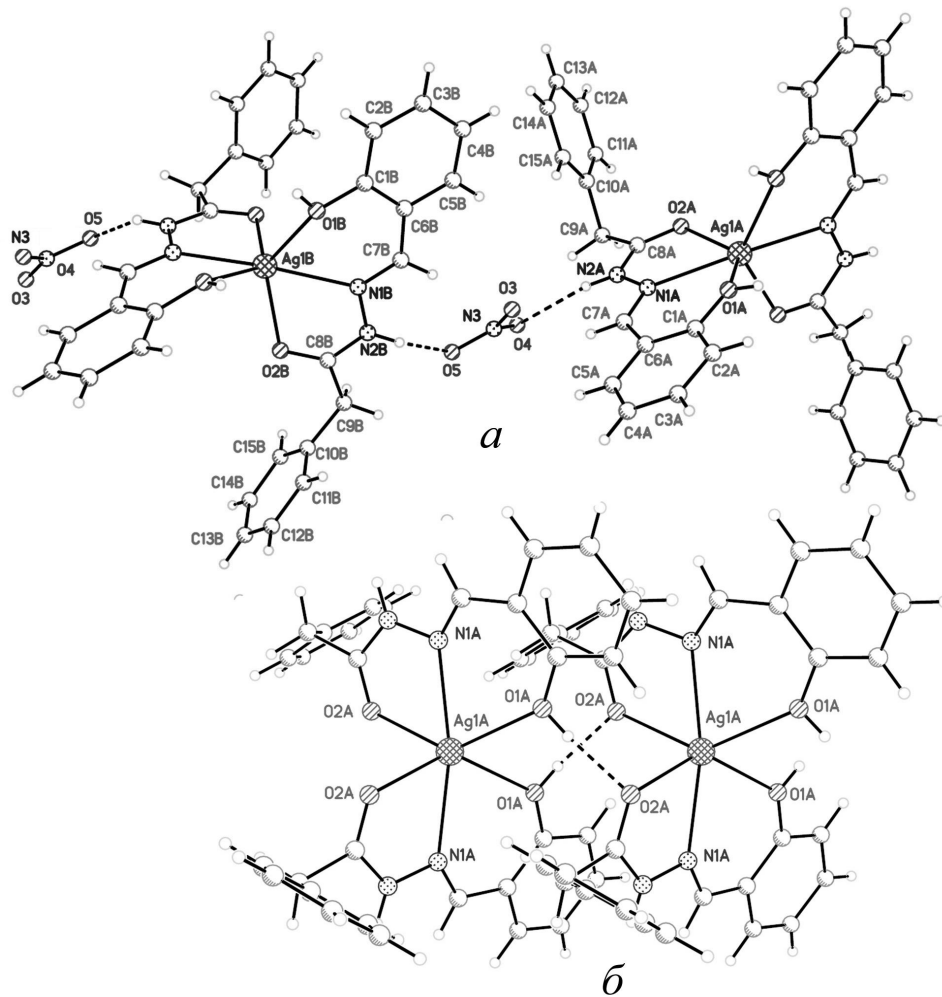
Примітка. # 1 — (–x+1, y, –z+2); # 2 — (–x+1, y, –z+1).

ють координовані ОН-групи фенокисильних фрагментів та оксигени карбонільної групи сусідніх молекул комплексу (табл. 2, рисунок, б). Стопки сполучені за допомогою N–H...O водневих зв'язків між гідразидними нітрогенами та зовнішньосферними нітрат-іонами а також великої кількості слабких CН...π взаємодій ароматичних фрагментів молекул ліганду.

При дослідженні ЯМР даного комплексу встановлено, що отриманий сільний до спектру вільного ліганду. Це свідчить про руйнування комплексу внаслідок переходу на аргентуму молекулам ліганду.

РСА виконаний на спектрометрі Bruker SMART AP з використанням випромінювання графітної трубки, хроматор, $\gamma=0.71073 \text{ \AA}$, температура -173°C , за методом інтеграції рентгенівських променів. Дані зібрані з використанням програм ω - і ϕ -сканування та інтегрованою програмою SAINT [22]. Корекція проведена з мульти-скалярною програмою SADABS [23]. Структури розшифровані прямим методом і уточнені повноматричним методом найменших квадратів в анізотропному наближенні для неводневих атомів, з використанням пакета програм SHELXTL [24]. Положення водневих атомів були визначені з різницевого синтезу Фурає і уточнені за допомогою моделі вершника з $U_{\text{iso}}(\text{H}) = nU_{\text{екв}}$, $n=1.5$ для ОН-протонів та $n=1.2$ для всіх інших водневих атомів. Процедура перевірки структури виконана з використанням багатоцільової кристалографічної програми PLATON [25]. Дані експерименту та основні параметри кристалічної ґратки комплексу наведено в табл. 3.

$[\text{Ag}(\text{H}_2\text{L})_2]\text{NO}_3$. Подрібнену наважку AgNO_3 (0.0425 г, 0.00025 моль) розчинили в 10 мл CH_3OH .



Кристалічна структура комплексу $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{L})_2]\text{NO}_3$.

Т а б л и ц я 2

Водневі зв'язки в структурі комплексу $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{L})_2]\text{NO}_3$

D–H...A	$d(\text{D–H})$	$d(\text{H...A})$	$d(\text{D...A})$	$\angle(\text{DHA})$
N(2A)–H(2NA)...O(4)	0.86	1.98	2.836(5)	171.9
N(2B)–H(2NB)...O(5)	0.86	2.08	2.812(5)	142.2
O(1A)–H(1A)...O(2A)#3	0.82	1.83	2.637(4)	167.6
O(1B)–H(1B)...O(2B)#4	0.82	1.87	2.683(4)	169.5

П р и м і т к а. #3 — $-x+1, y+1, -z+1$; #4 — $-x+1, y+1, -z+2$.

До отриманого розчину при перемішуванні додали 10 мл метанольного розчину СГФОК (0.127 г, 0.0005 моль). Утворений безбарвний розчин залишили на кристалізацію в темному місці шля-

Т а б л и ц я 3

Кристалографічні дані та основні параметри уточнення для комплексу $[Ag(H_2L)_2]NO_3$

Параметри	Значення
Емпірична формула	$C_{30}H_{28}AgN_5O_7$
Молекулярна маса	678.44
Кристалографічна система, просторова група	Моноклінна, $C2$
Параметри елементарної комірки, Å	$a = 23.0446(11)$, $b = 5.5249(3)$, $c = 23.7492(11)$, $\beta = 112.355(3)$
Об'єм елементарної комірки, Å ³	2796.5(2)
Z , розрахована густина, мг/мм ³	4, 1.611
Коефіцієнт поглинання, мм ⁻¹	0.779
$F(000)$	1384
Розмір кристалу, мм×мм×мм	0.61×0.07×0.06
Діапазон θ для колекції даних, °	1.78–26.40
Обмеження індексів	$-28 \leq h \leq 28$, $-6 \leq k \leq 6$, $-28 \leq l \leq 29$
Накопичені відбиття / унікальні	22025 / 5605
Завершеність до θ_{\max} , %	0.997
Максимальне/мінімальне пропускання	0.9562 / 0.6483
Дані / обмеження / параметри	5605 / 1 / 377
Критерій узгодження F^2	0.976
Кінцевий R індекс [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0432$, $wR_2 = 0.0579$
Індекс R (всі дані)	$R_1 = 0.0796$, $wR_2 = 0.0636$
Найбільший / найменший дифракційні піки, $e \cdot \text{Å}^{-3}$	0.788 / -0.824

хом повільного випаровування розчинника. Через 2–3 дні на дні ємності утворились безбарвні тонкі голчасті кристали. Розчин залишили на кристалізацію ще на 2 доби. Кристали відфільтрували, промили спиртом, ефіром. Вихід 0.117 г (68 %).

Знайдено, %: С 53.03, Н 4.15; N 10.23. $C_{30}H_{27}N_5O_7Ag$. Розраховано, %: С 53.19; Н 4.02; N 10.34.

Таким чином, нами вперше отримано комплекс $Ag(I)$ з O,N,O -координацією двох молекул гідразону саліцилового альдегіду та досліджено його структуру методом рентгеноструктурного аналізу. Показано, що навіть у нейтральному середовищі полідентатна молекула гідразону координується до іона Ag^+ без депротонування OH -групи фенокисильного ядра, що зумовлює катіонний тип комплексу. Встановлено, що коор-

динаційний поліедр аргентуму має сильно викривлену октаедричну будову з величиною прилеглих кутів у діапазоні 67.7–168.1°.

РЕЗЮМЕ. Вперше синтезовано і виділено в кристалічному стані комплекс $Ag(I)$ з O,N,O -координацією саліциліденгідразона фенолуксусної кислоти. Исследование его структуры методом рентгеноструктурного анализа показало, что ион серебра формирует сильно искаженный октаэдрический координационный полиедр. Установлено, что даже в нейтральной среде молекулы лиганда координируются в молекулярной форме без депротонирования OH -группы фенокисильного ядра, что приводит к образованию комплекса катионного типа. Выявлено, что при растворении в ДМСО комплекс разрушается вследствие перекоординации центрального иона молекулами растворителя.

SUMMARY. The $Ag(I)$ complex with O,N,O -coordinated phenylacetic acid salicylhydrazone has been first synthesized and isolated in the crystalline state. The X-ray diffraction studying showed the formation of highly distorted octahedral environment of central $Ag(I)$ ion. It has been found that even in a neutral media the ligand molecule coordinate in molecular form without deprotonation of OH -group of phenoxy ring that leads to the formation of a cationic type complex. The complex decomposition in DMSO solution was observed due to recoordination of central ion by solvent molecules.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Кутаев Ю.П., Бузыкун Б.И.* Гидразоны -М.: Наука, 1974.
2. *Anbazhagan R., Sankaran K.R.* // Spectrochim. Acta Pt A: Mol. and Biomol. Spectr. -2015. -**135**. -P. 984–993.
3. *Lindgren E.B., de Brito M.A., Vasconcelos T. R. et al.* // Eur. J. Med. Chem. -2014. -**86**. -P. 12–16.
4. *Backes G.L., Neumann D.M., Jursic B.S.* // Bioorg. Med. Chem. -2014. -**22**. -P. 4629–4636.
5. *Dordevic M.M., Jeremic D.A., Rodic M.V. et al.* // Polyhedron. -2014. -**68**. -P. 234–240.
6. *Mukherjee S., Mal P., Stoeckli-Evans H.* // Ibid. -2014. -**73**. -P. 87–97.

-
7. *Recio Despaigne A.A., Da Costa F.B. Piro O.E. et al. // Ibid.* -2012. -**38**. -P. 285—290.
 8. *Pillai M.V., Rajeswari K., Vidhyasagar T. // J. Mol. Structure.* -2014. -**1076**. -P. 174—182.
 9. *Kocyigit Kaymakcioglu B., Rollas S. // Farmaco.* -2002. -**57**. -P. 595—599.
 10. *Vicini P., Zani F., Cozzini P., Doytchinova I. // Eur. J. Med. Chem.* -2002. -**37**. -P. 553—562.
 11. *Monfared H.H., Sadighian S. et al. // J. Mol. Catal.* -2009. -**304**. -P. 139—146.
 12. *Borbone F., Caruso U. et al. // Eur. J. Inorg. Chem.* -2014. -P. 2695—2703.
 13. *Anwar M.U., Dawe L.N. et al. // Dalton Trans.* -2013. -**42**. -P. 7781—7794.
 14. *Anwar M.U., Shuvaev K.V. et al. // Inorg. Chem.* -2011. -**50**. -P. 12141—12154.
 15. *Gudasi K.B., Patil S.A. et al. // J. Mol. Struct.* -2014. -**1065–1066**. -P. 179—185.
 16. *Bu X.-H., Du M. et al. // Inorg. Chim. Acta.* -2000. -**308**. -P. 143—149.
 17. *Albrecht M., Latorre I. et al. // Dalton Trans.* -2011. -**40**. -P. 12067.
 18. *Ainscough E.W., Brodie A.M. et al. // Inorg. Chim. Acta.* -1998. -**267**. -P. 27—38.
 19. *Das S., Pal S. // J. Mol. Struct.* -2005. -**753**. -P. 68—79.
 20. *Zou L.-F., Yang X.-Y. et al. // Asian J. Chem.* -2012. -**24**, № 7. -P. 2909—2912.
 21. *Allen F.H. // Acta Cryst.* -2002. -**B58**. -P. 380.
 22. *Bruker. SAINT. Bruker AXS Inc. -Madison, Wisconsin, USA, 2002.*
 23. *Sheldrick G.M. SADABS. -University of Gottingen, Germany, 2003.*
 24. *Bruker. SHELXTL. Bruker AXS Inc. -Madison, Wisconsin, USA, 2001.*
 25. *Spek A.L. PLATON. -University of Utrecht, The Netherlands, 2002.*

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І.Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 28.11.2014