

С. З. Вацадзе, В. К. Бельский, С. Е. Сосонюк,
Н. В. Зык, Н. С. Зефиоров

**СИНТЕЗ И СПЕКТРЫ КОМПЛЕКСОВ БИСПИДИНОВ
С ХЛОРИДОМ И БРОМИДОМ МЕДИ (II). МОЛЕКУЛЯРНАЯ
И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ
1,5-ДИФЕНИЛ-3,7-ДИ(2-ЦИАНОЭТИЛ)БИСПИДОНА-9
С ХЛОРИДОМ МЕДИ
И 1,5-ДИФЕНИЛ-3,7-ДИАЛЛИЛБИСПИДОНА-9
С БРОМИДОМ МЕДИ***

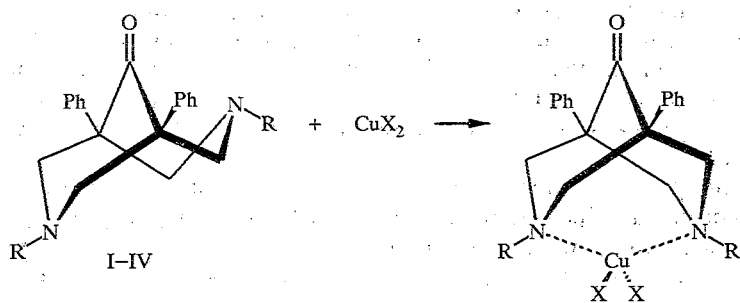
Взаимодействием хлорида и бромида меди (II) с серией 1,5-дифенил-3,7-диалкилбиспидонов-9 синтезирован ряд новых комплексных соединений. В ИК спектрах комплексов полоса поглощения карбонильной группы смещается в сторону больших длин волн по сравнению с исходными лигандами, что может служить критерием образования комплексов данного состава и структуры. Определена кристаллическая структура двух новых комплексов. Показано, что для комплексов с алкилметильными заместителями при атомах азота характерно значительное искажение координационного окружения металла по сравнению с метильным аналогом, связанное со взаимодействием заместителей с атомами галогенов. Сделано предположение, что данный тип взаимодействия влияет на структуру и спектральные свойства комплексов в растворе.

Дизайн лигандов занимает ведущее положение в координационной химии как метод создания селективных комплексообразователей и получения комплексов с заданными свойствами. Хорошо известны такие эффекты, как хелатный, эффект подандов, краун-эфиров и криптанов [2]. Чем ближе конформация свободного лиганда к конформации его в комплексе, тем более *пространственно преорганизованным* является лиганд, при этом комплексы с такими лигандами обладают большой устойчивостью [2]. 3,7-Диазабицикло[3.3.1]нонаны и их структурные аналоги обладают с этих точек зрения весьма перспективными комплексообразующими свойствами: во-первых, наличие двух донорных атомов говорит о возможном хелатном эффекте, во-вторых, жесткое фиксирование геометрии направления неподеленных электронных пар атомов азота и расстояния между ними в конформации двойного кресла предполагают пространственную преорганизацию для селективного комплексообразования [3].

Рентгеноструктурные данные показывают, что биспидины и их структурные аналоги действительно являются бидентатными лигандами и образуют комплексы состава 1 : 1 с хлоридами меди (II), никеля и кобальта [1, 4—6]. Однако в литературе отсутствуют данные по синтезу и структуре комплексов с бромидами меди, а в известных работах по хлоридам практически не обсуждается связь между структурой и спектральными свойствами этих соединений. Поэтому нами был синтезирован ряд комплексов биспидонов с хлоридом и бромидом меди, получены структурные и спектральные данные этих соединений.

* Сообщение 3 серии «Комплексообразующие свойства 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонанов». Сообщение 2 см. [1].

Комплексные соединения Ia [5], Ib, IIa [8], IIb, IIIa [1], IIIb, IVa синтезировали из безводного CuCl_2 и CuBr_2 по схеме:



I R = Me, II R = Et, III R = аллил, IV R = $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$; I-IV а X = Cl, б X = Br

Необходимость использования безводных галогенидов была установлена при синтезе комплекса IVa из хлорида меди и 3,7-ди(2-цианоэтил)биспидона IV. По обычной методике ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, кипячение в этаноле [4]) не удастся получить соединения с удовлетворительным элементным анализом. После

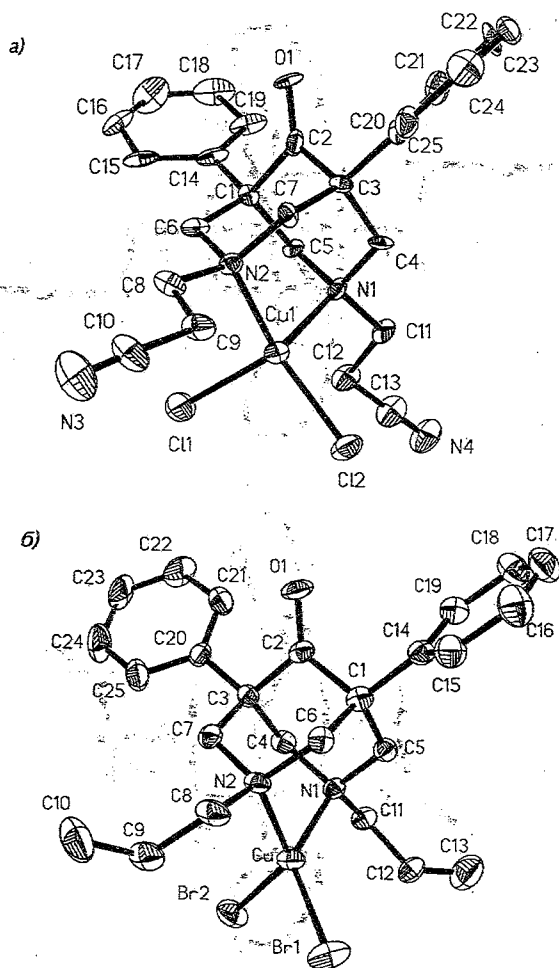


Рис. 1. Перспективный вид одной из независимых молекул комплекса IVa (а) и молекулы комплекса IIIб (б)

неоднократных попыток нами было установлено, что синтез соединения IVa следует проводить следующим образом: к раствору лиганда в абсолютном хлороформе при комнатной температуре осторожно (без перемешивания) приливают раствор эквимольного количества безводного CuCl_2 в абсолютном спирте, полученную двухфазную систему оставляют в холодильнике на неделю. Выросшие на границе раздела фаз кристаллы являются искомым продуктом и не нуждаются в дальнейшей очистке. Структура комплекса IVa подтверждена рентгеноструктурным исследованием (рис. 1а, 2а):

На примере этого синтеза можно сказать, что возможность протекания реакции комплексообразования даже при низких температурах обусловлена спецификой биспидинов как лигандов. Действительно, мы установили, что синтез комплексов можно проводить и в гетерофазных условиях. При получении соединений IIa,б и IIIб в качестве растворителя лиганда использовался хлороформ, в котором неорганические соли меди нерастворимы. Процесс образования комплекса, растворимого в хлороформе, начинается даже без нагревания, что было отмечено по интенсивному окрашиванию раствора в зеленый цвет в случае хлорида меди (II) и коричнево-красный — бромида меди (II). Комплексы с бромидом меди выделяются в виде сольватов с хлороформом, структура одного из них (IIIб) доказана методом РСА (рис. 1б, 2б).

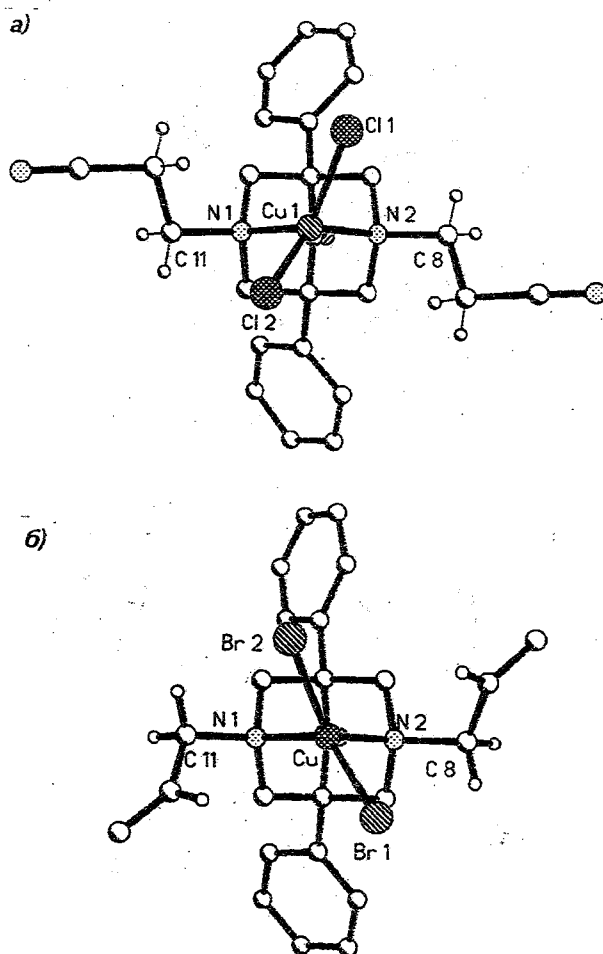


Рис. 2. Проекция на плоскость метиленовых групп каркаса одной из независимых молекул комплекса IVa (а) и молекулы комплекса IIIб (б)

Как было отмечено при исследовании соединения IIIa [1], в ИК спектре комплекса полоса поглощения карбонильной группы наблюдается при более высоких частотах по сравнению с исходным лигандом, что справедливо и для остальных исследованных нами в данной работе комплексов. Этот эффект проявляется также и в растворе, что было показано на примере комплекса Ib. Увеличение частоты колебания может происходить за счет геометрических изменений (например, уменьшение угла при группе CO) и/или за счет электронных факторов. По данным рентгеноструктурных исследований лиганда IV [8] и его комплекса IVa, а также комплексов IIIa [1] и IIIб и литературным данным соединения III [9], при переходе от конформации KB свободного биспилона к КК в комплексе уменьшается угол $C_1-C_9-C_5$ при карбонильной группе. Однако однозначно назвать причину наблюдаемых сдвигов в ИК спектрах трудно, так как появление в структуре тяжелого заряженного иона должно влиять на дипольный момент молекулы и характер колебания связей. Тем не менее, наблюдаемые сдвиги являются для комплексов систематическими и могут применяться как критерий их образования.

Необходимо отметить тот факт, что ИК спектры комплексов с одноименными лигандами практически совпадают во всем исследованном диапазоне ($4000...700\text{ см}^{-1}$). Это наблюдение может найти широкое применение в ИК спектроскопическом анализе новых комплексов биспилонов.

В электронных спектрах ($220...700\text{ нм}$, CHCl_3) в растворах всех исследованных комплексов наблюдаются полосы поглощения при 356, 300 и 256 нм для хлоридов и 425, 325 и 240 нм — для бромидов, отнесенные нами к полосам переноса заряда по аналогии с комплексами изомерных спартеинов [10]. Батохромный сдвиг полосы переноса заряда бромидов связан с меньшим ионизационным потенциалом брома по сравнению с хлором [11].

Условия рентгеноструктурных экспериментов приведены в табл. 1. Длины связей и валентные углы для соединений IIIб и IVa приведены в табл. 2—5. Кристаллическая структура IIIб содержит два типа сольватных молекул хлороформа: одна из них находится в частной позиции на оси третьего порядка, другая расположена в общей позиции в полости структуры между молекулами комплекса. В структуре IVa существуют две кристаллографически независимые молекулы комплекса.

На рис. 1а и 1б представлен общий вид одной из кристаллографически независимых молекул комплекса IVa и молекулы комплекса IIIб. На рис. 2а и 2б приведены проекции указанных молекул на плоскости метиленовых групп каркаса.

Параметры координационного окружения металла для комплексов IIIб и IVa, а также для ранее изученных соединений Ia, IIIa и комплекса β -изоспартеина с хлоридом меди Va [6] приведены в табл. 6.

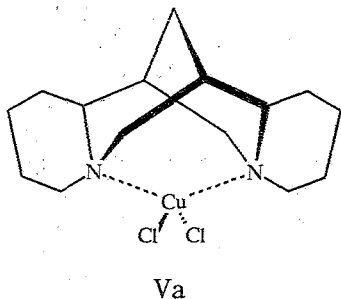


Таблица 1

Условия рентгеноструктурных экспериментов
для соединений IIIб и IVa

Параметр	Комплекс IIIб	Комплекс IVa
Брутто-формула	$C_{26}H_{28}N_2O_2Br_2Cl_3Cu$	$C_{25}H_{28}N_4OCl_2Cu$
Пр. группа	R-3	P 2 ₁
Z	18	4
a, Å	23,568(3)	10,858(3)
b, Å	23,568(3)	21,844(6)
c, Å	30,382(6)	11,447(3)
α , °	90	90
β , °	90	116,32(3)
γ , °	120	90
Объем ячейки, Å ³	14615(4)	2433,6(2,6)
Плотность (выч.), г/см ³	1,493	1,460
Дифрактометр	Syntex P-1	Nicolet P3
Сканирование	$\theta/2\theta$	$\theta/2\theta$
Коэффициент поглощения	3,40 мм ⁻¹	1,15 мм ⁻¹
Излучение	MoK α	MoK α
Число отражений	2809	2372
Решение структуры	Прямой метод	Прямой метод
Уточнение структуры	МНК по F ²	МНК по F ²
R	0,065	0,063
R _w	0,171	0,066

Таблица 2

Длины связей в молекуле соединения IIIб

Связь	d, Å	Связь	d, Å
Cu—N(1)	1,999(9)	C(9)—C(10)	1,29(2)
Cu—N(2)	2,027(8)	C(11)—C(12)	1,47(2)
Cu—Br(1)	2,335(2)	C(12)—C(13)	1,26(2)
Cu—Br(2)	2,345(2)	C(14)—C(15)	1,36(2)
O(1)—C(2)	1,18(1)	C(14)—C(19)	1,39(2)
N(1)—C(11)	1,51(1)	C(15)—C(16)	1,39(2)
N(1)—C(5)	1,48(1)	C(16)—C(17)	1,35(2)
N(1)—C(4)	1,50(1)	C(17)—C(18)	1,35(2)
N(2)—C(6)	1,50(2)	C(18)—C(19)	1,37(2)
N(2)—C(7)	1,49(1)	C(20)—C(25)	1,37(2)
N(2)—C(8)	1,52(1)	C(20)—C(21)	1,38(2)
C(1)—C(5)	1,53(2)	C(21)—C(22)	1,39(2)
C(1)—C(14)	1,52(2)	C(22)—C(23)	1,35(2)
C(1)—C(6)	1,55(2)	C(23)—C(24)	1,33(2)
C(1)—C(2)	1,55(2)	C(24)—C(25)	1,38(2)
C(2)—C(3)	1,53(2)	C(26)—Cl(1)	1,70(2)
C(3)—C(20)	1,52(2)	C(26)—Cl(3)	1,72(2)
C(3)—C(7)	1,53(2)	C(26)—Cl(2)	1,71(2)
C(3)—C(4)	1,55(2)	C(27)—Cl(4)	1,68(1)
C(8)—C(9)	1,49(2)		

Валентные углы в молекуле соединения IIIб

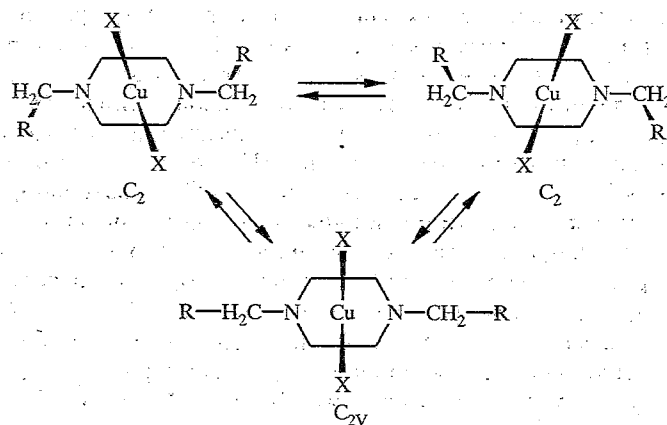
Угол	ω , град.	Угол	ω , град.
N(1)—Cu—N(2)	88,9(4)	C(7)—C(3)—C(4)	112,8(9)
N(1)—Cu—Br(1)	136,5(3)	N(1)—C(4)—C(3)	113,7(9)
N(2)—Cu—Br(1)	101,7(3)	N(1)—C(5)—C(1)	115,9(9)
N(1)—Cu—Br(2)	100,2(3)	N(2)—C(6)—C(1)	112,4(9)
N(2)—Cu—Br(2)	129,6(3)	N(2)—C(7)—C(3)	114,6(9)
Br(1)—Cu—Br(2)	104,44(8)	C(9)—C(8)—N(2)	114(1)
C(11)—N(1)—C(5)	110,0(9)	C(10)—C(9)—C(8)	125(1)
C(11)—N(1)—C(4)	106,0(8)	N(1)—C(11)—C(12)	113(1)
C(5)—N(1)—C(4)	109,6(8)	C(13)—C(12)—C(11)	126(2)
C(11)—N(1)—Cu	110,9(7)	C(15)—C(14)—C(19)	117(1)
C(5)—N(1)—Cu	110,0(6)	C(15)—C(14)—C(1)	125(1)
C(4)—N(1)—Cu	110,3(7)	C(19)—C(14)—C(1)	118(1)
C(6)—N(2)—C(7)	112,1(8)	C(14)—C(15)—C(16)	121(1)
C(6)—N(2)—C(8)	106,1(9)	C(17)—C(16)—C(15)	120(1)
C(7)—N(2)—C(8)	108,3(9)	C(18)—C(17)—C(16)	121(1)
C(6)—N(2)—Cu	111,9(7)	C(19)—C(18)—C(17)	120(1)
C(7)—N(2)—Cu	106,7(7)	C(18)—C(19)—C(14)	121(1)
C(8)—N(2)—Cu	111,8(7)	C(25)—C(20)—C(21)	117(1)
C(5)—C(1)—C(14)	109,2(9)	C(25)—C(20)—C(3)	121(1)
C(5)—C(1)—C(6)	111,5(9)	C(21)—C(20)—C(3)	122(1)
C(14)—C(1)—C(6)	111,0(9)	C(20)—C(21)—C(22)	120(1)
C(5)—C(1)—C(2)	111,1(9)	C(23)—C(22)—C(21)	121(2)
C(14)—C(1)—C(2)	111,1(9)	C(22)—C(23)—C(24)	120(1)
C(6)—C(1)—C(2)	102,8(9)	C(23)—C(24)—C(25)	120(1)
O(1)—C(2)—C(3)	125(1)	C(24)—C(25)—C(20)	122(1)
O(1)—C(2)—C(1)	123(1)	Cl(1)—C(26)—Cl(3)	111(1)
C(3)—C(2)—C(1)	117,9(9)	Cl(1)—C(26)—Cl(2)	114(1)
C(20)—C(3)—C(2)	114,3(9)	Cl(3)—C(26)—Cl(2)	112(1)
C(20)—C(3)—C(7)	111,6(9)	Cl(4)—C(27)—Cl(4)#1	116(1)
C(2)—C(3)—C(7)	103,7(9)	Cl(4)—C(27)—Cl(4)#2	115(1)
C(20)—C(3)—C(4)	105,5(9)	Cl(4)#1—C(27)—Cl(4)#2	115(1)
C(2)—C(3)—C(4)	109,1(9)		

Обращает на себя внимание уменьшение угла галоген—металл—галоген с возрастанием искажения структуры (от комплекса Va через Ia к IIIа, IIIб и IVа), связанное, по нашему предположению [1], с взаимодействием ионов галогена с заместителями при атоме азота. Аналогично объясняется увеличение угла металл—N—атом углерода экзоциклического заместителя (Cu—N—C_{экзоцикл.}). Отметим также, что геометрические характеристики дибромо- и дихлорокомплексов IIIа и IIIб не имеют принципиальных отличий (кроме длин связей металл—галоген). Следовательно, отклонение симметрии комплексов с алкилметильными группами при азоте от идеальной C_{2v} диктуется природой самих лигандов. Необходимость компактной упаковки в кристалле «замораживает» один из заторможенных конформеров, связанных с вращением вокруг эндоциклических N—C связей. Стерические требования объемных заместителей при атомах C₈ и C₁₁ вызывают искажение структуры с локальной C_{2v} симметрией и существенное отклонение угла между плоскостями N—Cu—N и X—Cu—X от 90° (см. также рис. 2а и 2б).

Длины связей в молекуле соединения IVa

Связь	d, Å	Связь	d, Å	Связь	d, Å
Cu(1)—Cl(1)	2,241(5)	C(14)—C(15)	1,44(2)	C(1a)—C(2a)	1,52(2)
Cu(1)—Cl(2)	2,225(5)	C(14)—C(19)	1,37(2)	C(1a)—C(5a)	1,56(2)
Cu(1)—N(1)	1,99(1)	C(15)—C(16)	1,44(3)	C(1a)—C(6a)	1,53(2)
Cu(1)—N(2)	2,00(1)	C(16)—C(17)	1,23(4)	C(1a)—C(14a)	1,49(2)
O(1)—C(2)	1,18(2)	C(17)—C(18)	1,35(4)	C(2a)—C(3a)	1,54(2)
N(1)—C(4)	1,46(2)	C(18)—C(19)	1,42(3)	C(3a)—C(4a)	1,52(3)
N(1)—C(5)	1,49(2)	C(20)—C(21)	1,43(2)	C(3a)—C(7a)	1,50(2)
N(1)—C(11)	1,53(2)	C(20)—C(25)	1,37(3)	C(3a)—C(20a)	1,53(2)
N(2)—C(6)	1,46(2)	C(21)—C(22)	1,38(3)	C(8a)—C(9a)	1,48(2)
N(2)—C(7)	1,51(2)	C(22)—C(23)	1,41(3)	C(9a)—C(10a)	1,47(3)
N(2)—C(8)	1,51(2)	C(23)—C(24)	1,35(3)	C(11a)—C(12a)	1,53(3)
N(3)—C(10)	1,13(3)	C(24)—C(25)	1,41(3)	C(12a)—C(13a)	1,50(3)
N(4)—C(13)	1,14(3)	Cu(1a)—Cl(1a)	2,231(6)	C(14a)—C(15a)	1,39(3)
C(1)—C(2)	1,57(3)	Cu(1a)—Cl(2a)	2,205(6)	C(14a)—C(19a)	1,36(3)
C(1)—C(5)	1,54(2)	Cu(1a)—N(1a)	2,01(1)	C(15a)—C(16a)	1,43(3)
C(1)—C(6)	1,57(2)	Cu(1a)—N(2a)	1,98(1)	C(16a)—C(17a)	1,36(3)
C(1)—C(14)	1,55(2)	O(1a)—C(2a)	1,19(2)	C(17a)—C(18a)	1,41(4)
C(2)—C(3)	1,52(2)	N(1a)—C(4a)	1,48(2)	C(18a)—C(19a)	1,39(3)
C(3)—C(4)	1,58(2)	N(1a)—C(5a)	1,50(2)	C(20a)—C(21a)	1,40(3)
C(3)—C(7)	1,49(2)	N(1a)—C(11a)	1,49(3)	C(20a)—C(25a)	1,39(2)
C(3)—C(20)	1,55(2)	N(2a)—C(6a)	1,54(2)	C(21a)—C(22a)	1,37(3)
C(8)—C(9)	1,51(3)	N(2a)—C(7a)	1,50(2)	C(22a)—C(23a)	1,39(3)
C(9)—C(10)	1,46(3)	N(2a)—C(8a)	1,47(2)	C(23a)—C(24a)	1,34(4)
C(11)—C(12)	1,56(3)	N(3a)—C(10a)	1,15(3)	C(24a)—C(25a)	1,42(3)
C(12)—C(13)	1,50(3)	N(4a)—C(13a)	1,13(4)		

Очевидно, что ограничения на вращение вокруг указанных связей при переходе комплексов в раствор исчезают, что должно приводить к возникновению нескольких энергетических состояний разной симметрии, например:



Валентные углы в молекуле соединения IVa

Угол	ω , град.	Угол	ω , град.
1	2	3	4
Cl(1)—Cu(1)—Cl(2)	101,9(2)	Cl(1)—Cu(1)—N(1)	126,5(5)
Cl(2)—Cu(1)—N(1)	104,6(3)	Cl(1)—Cu(1)—N(2)	99,7(4)
Cl(2)—Cu(1)—N(2)	138,9(4)	N(1)—Cu(1)—N(2)	89,6(5)
Cu(1)—N(1)—C(4)	113(1)	Cu(1)—N(1)—C(5)	108,5(7)
C(4)—N(1)—C(5)	110(1)	Cu(1)—N(1)—C(11)	111(1)
C(4)—N(1)—C(11)	105(1)	C(5)—N(1)—C(11)	109(1)
Cu(1)—N(2)—C(6)	107(1)	Cu(1)—N(2)—C(7)	111(1)
C(6)—N(2)—C(7)	111(1)	Cu(1)—N(2)—C(8)	112(1)
C(6)—N(2)—C(8)	106(1)	C(7)—N(2)—C(8)	109(1)
C(2)—C(1)—C(5)	110(1)	C(2)—C(1)—C(6)	106(1)
C(5)—C(1)—C(6)	113(1)	C(2)—C(1)—C(14)	109(1)
C(5)—C(1)—C(14)	107(2)	C(6)—C(1)—C(14)	112(1)
O(1)—C(2)—C(1)	123(1)	O(1)—C(2)—C(3)	127(2)
C(1)—C(2)—C(3)	109(1)	C(2)—C(3)—C(4)	110(1)
C(2)—C(3)—C(7)	104(1)	C(4)—C(3)—C(7)	113(1)
C(2)—C(3)—C(20)	110(1)	C(4)—C(3)—C(20)	107(1)
C(7)—C(3)—C(20)	113(2)	N(1)—C(4)—C(3)	114(1)
N(1)—C(5)—C(1)	113(1)	N(2)—C(6)—C(1)	112(1)
N(2)—C(7)—C(3)	116(2)	N(2)—C(8)—C(9)	114(1)
C(8)—C(9)—C(10)	111(1)	N(3)—C(10)—C(9)	178(2)
N(1)—C(11)—C(12)	112(1)	C(11)—C(12)—C(13)	109(1)
N(4)—C(13)—C(12)	179(3)	C(1)—C(14)—C(15)	120(1)
C(1)—C(14)—C(19)	120(1)	C(15)—C(14)—C(19)	120(2)
C(14)—C(15)—C(16)	114(1)	C(15)—C(16)—C(17)	126(2)
C(16)—C(17)—C(18)	120(3)	C(17)—C(18)—C(19)	122(2)
C(14)—C(19)—C(18)	118(2)	C(3)—C(20)—C(21)	118(2)
C(3)—C(20)—C(25)	121(1)	C(21)—C(20)—C(25)	121(2)
C(20)—C(21)—C(22)	119(2)	C(21)—C(22)—C(23)	119(2)
C(22)—C(23)—C(24)	121(2)	C(23)—C(24)—C(25)	122(2)
C(20)—C(25)—C(24)	118(2)	Cl(1a)—Cu(1a)—Cl(2a)	100,9(2)
Cl(1a)—Cu(1a)—N(1a)	99,7(4)	Cl(2a)—Cu(1a)—N(1a)	137,1(3)
Cl(1a)—Cu(1a)—N(2a)	134,5(3)	Cl(2a)—Cu(1a)—N(2a)	101,0(4)
N(1a)—Cu(1a)—N(2a)	90,5(5)	Cu(1a)—N(1a)—C(4a)	111(1)
Cu(1a)—N(1a)—C(5a)	104,5(7)	C(4a)—N(1a)—C(5a)	113(1)
Cu(1a)—N(1a)—C(11a)	110(1)	C(4a)—N(1a)—C(11a)	110(1)
C(5a)—N(1a)—C(11a)	110(1)	Cu(1a)—N(2a)—C(6a)	106(1)
Cu(1a)—N(2a)—C(7a)	114,5(8)	C(6a)—N(2a)—C(7a)	107(1)
Cu(1a)—N(2a)—C(8a)	112,6(9)	C(6a)—N(2a)—C(8a)	107(1)
C(7a)—N(2a)—C(8a)	109(1)	C(2a)—C(1a)—C(5a)	101(1)
C(2a)—C(1a)—C(6a)	113(2)	C(5a)—C(1a)—C(6a)	110(1)
C(2a)—C(1a)—C(14a)	113(1)	C(5a)—C(1a)—C(14a)	113(2)
C(6a)—C(1a)—C(14a)	108(1)	O(1a)—C(2a)—C(1a)	124(2)

1	2	3	4
O(1a)—C(2a)—C(3a)	124(1)	C(1a)—C(2a)—C(3a)	112(1)
C(2a)—C(3a)—C(4a)	102(2)	C(2a)—C(3a)—C(7a)	112(1)
C(4a)—C(3a)—C(7a)	113(1)	C(2a)—C(3a)—C(20a)	112(1)
C(4a)—C(3a)—C(20a)	111(1)	C(7a)—C(3a)—C(20a)	108(1)
N(1a)—C(4a)—C(3a)	115(1)	N(1a)—C(5a)—C(1a)	115(1)
N(2a)—C(6a)—C(1a)	115(1)	N(2a)—C(7a)—C(3a)	115(1)
N(2a)—C(8a)—C(9a)	115(2)	C(8a)—C(9a)—C(10a)	112(2)
N(3a)—C(10a)—C(9a)	176(2)	N(1a)—C(11a)—C(12a)	111(2)
C(11a)—C(12a)—C(13a)	112(2)	N(4a)—C(13a)—C(12a)	177(3)
C(1a)—C(14a)—C(15a)	124(2)	C(1a)—C(14a)—C(19a)	119(2)
C(15a)—C(14a)—C(19a)	117(2)	C(14a)—C(15a)—C(16a)	120(2)
C(15a)—C(16a)—C(17a)	121(2)	C(16a)—C(17a)—C(18a)	119(2)
C(17a)—C(18a)—C(19a)	118(2)	C(14a)—C(19a)—C(18a)	125(2)
C(3a)—C(20a)—C(21a)	119(1)	C(3a)—C(20a)—C(25a)	123(2)
C(21a)—C(20a)—C(25a)	119(2)	C(20a)—C(21a)—C(22a)	122(2)
C(21a)—C(22a)—C(23a)	119(2)	C(22a)—C(23a)—C(24a)	120(2)
C(23a)—C(24a)—C(25a)	121(2)	C(20a)—C(25a)—C(24a)	119(2)

В случае $R = H$ (комплексы Ia и Ib) в растворе по существу должны присутствовать только состояния симметрии, близкой к C_{2v} . Для $R =$ алкил (остальные структуры) существование состояний более низкой симметрии можно, в принципе, обнаружить методами оптической спектроскопии, так как могут проявляться электронные переходы, запрещенные в рамках группы симметрии C_{2v} . Соответствующие эксперименты нами планируются провести в дальнейшем.

Таким образом, в работе при изучении свойств известных и новых комплексов биспидинов получены следующие данные. В ИК спектрах комплексов полоса поглощения карбонильной группы смещается в сторону больших длин волн, что может служить критерием образования комплексов данного состава и структуры. Найдено, что комплексы с хлоридами и бромидом меди имеют близкие структурные характеристики. Подтверждены данные о влиянии разветвленности заместителя при атоме азота на геометрию координационного окружения металла. Высказано предположение о том, что указанные взаимодействия проявляются и в растворах комплексов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Условия рентгеноструктурных экспериментов приведены в табл. 1. Длины связей и валентные углы — в табл. 2—5. Данные по координатам атомов и тепловым параметрам комплексов IIIб и IV а можно получить у авторов.

Спектры ИК (в вазелиновом масле) регистрировали на приборах UR-20 и ИКС-29. Электронные спектры поглощения регистрировали на приборе Varian DMS 100. Используемые растворители были очищены и абсолютизированы по стандартным методикам.

Комплекс соединения I с бромидом меди (Iб). Раствор 1,25 г (3,9 ммоль) соединения I в 30 мл этанола нагревают до кипения и доливают к нему нагретый раствор 0,87 г (3,9 ммоль) безводного бромида меди (II) в 30 мл этанола. Кипятят с обратным холодильником 1 ч. Оставляют раствор в холодильнике на ночь. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают этанолом и

Таблица 6

Важнейшие длины связей (Å), расстояния (Å) и углы (°) в галоидных комплексах
биспидинов CuLX_2 по данным рентгеноструктурных исследований

Комплекс (независимые молекулы А и В)	Cu—N	Cu—X	N—N'	N—Cu—N'	X—Cu—X'	Между плоскостями N—Cu—N' и X—Cu—X'	Cu—N—Cэкзоцикл.	Ссылка
Va, X = Cl	1,994(4)	2,255(4)	2,84	90,6	116,0	87,3	103,7	[6]
Ia, X = Cl	2,00	2,262	2,71	86,3	110,9	82,0	106,3(7)	[5]
	1,96	2,182					103,9(7)	
IIa (A)	2,022(4)	2,221(2)	2,81	88,3(2)	104,1(1)	62,7	110,0(3)	[1]
	2,010(4)	2,228(2)					110,8(3)	
(B)	2,021(4)	2,242(2)	2,80	88,1(2)	104,2(1)	62,6	110,1(3)	
X = Cl	2,003(4)	2,212(2)					109,3(3)	
IIIb, X = Br	1,999	2,335	2,82	88,9	104,4	63,8	111,8(7)	Данная работа
	2,027	2,346					110,9(7)	Данная работа
IVa (A)	1,99(1)	2,241(5)	2,81	89,6(5)	101,9(2)	65,5	112,0(10)	
	2,00(1)	2,225(5)					111,0(10)	
(B)	2,01(1)	2,231(6)	2,84	90,5(5)	100,9(2)	60,7	112,6(9)	Данная работа
X = Cl	1,98(1)	2,205(6)					109,5(10)	Данная работа

перекристаллизовывают из этанола. Получают 1,83 г (86%) оранжевых кристаллов комплекса. $T_{пл}$ 167 °С с разл. (из этанола). ИК спектр: 1748 (C=O); 1510 и 1455 $см^{-1}$ (C=C ар). Найдено, %: C 46,14; H 4,42; N 4,73. $C_{21}H_{24}N_2O_2CuBr_2$. Вычислено, %: C 46,36; H 4,45; N 5,10.

Комплекс соединения II с бромидом меди (IIб). К раствору 1,0 г (2,87 ммоль) соединения II в 40 мл хлороформа добавляют 0,64 г (2,87 ммоль) безводного бромида меди (II). Кипятят 4 ч. Упаривают раствор вдвое и оставляют в холодильнике. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают хлороформом и перекристаллизовывают из хлороформа. Получают 1,53 г (85%) коричневых кристаллов. $T_{пл}$ 135 °С с разл. (из хлороформа). ИК спектр: 1750 (C=O), 1510 и 1455 $см^{-1}$ (C=C ар). Найдено, %: C 44,88; H 4,76; N 4,42. $C_{23}H_{28}N_2O_2CuBr_2 \cdot 0,5CHCl_3$. Вычислено, %: C 44,69; H 4,55; N 4,44.

Комплекс соединения III с бромидом меди (IIIб). К раствору 0,085 г (0,24 ммоль) соединения III в 10 мл хлороформа добавляют 0,051 г (0,24 ммоль) безводного бромида меди (II). Кипятят 1 ч, охлаждают до 25 °С и оставляют в холодильнике на ночь. Выпавшие кристаллы комплекса отфильтровывают и промывают хлороформом. Получают 0,135 г (83%) коричневых кристаллов комплекса. $T_{пл}$ 117 °С с разл. (из хлороформа). ИК спектр: 1740 (C=O); 1510 и 1450 $см^{-1}$ (C=C ар). Найдено, %: C 43,08; H 4,02; N 3,50. $C_{25}H_{28}N_2O_2CuBr_2 \cdot 1,3CHCl_3$. Вычислено, %: C 43,50; H 4,04; N 3,90.

Комплекс соединения IV с хлоридом меди (IVа). К раствору 0,3 г (0,7 ммоль) соединения IV в 10 мл абсолютного хлороформа добавляют по каплям раствор 0,1 г (0,7 ммоль) безводного хлорида меди (II) в абсолютном этаноле и оставляют в холодильнике. Выпавшие зеленые кристаллы отфильтровывают, промывают хлороформом, получают 0,3 г (75%) соединения IVа. $T_{пл}$ 173...174 °С. ИК спектр: 2265 и 2250 (CN), 1725 $см^{-1}$ (CO). Найдено, %: C 55,80; H 4,86; N 10,59. $C_{25}H_{26}N_4OCuCl_2$. Вычислено, %: C 56,23; H 4,85; N 10,14.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 94-03-09592) и Международного научного фонда (грант MTD 000).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вацадзе С. З., Сосонюк С. Е., Зык Н. В., Потехин К. А., Левина О. И., Стручков Ю. Т., Зефиров Н. С. // ХГС. — 1996. — № 6. — С. 770.
2. Hancock G. D., Martell A. E. // Chem. Rev. — 1989. — Vol. 89. — P. 1875.
3. Hosken G. D., Hancock R. D. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1994. — N 11. — P. 1363.
4. Палюлин В. А. Дис ... канд. хим. наук. — М.: МГУ, 1985.
5. Левина О. И., Потехин К. А., Куркутова Е. Н., Стручков Ю. Т., Зефирова О. Н., Палюлин В. А., Зефиров Н. С. // ДАН. — 1986. — Т. 289. — С. 876.
6. Childers L. S., Folting K., Merritt Jr L. L., Streib W. E. // Acta crystallogr. Sect. B. — 1975. — Vol. 31. — P. 924.
7. Вацадзе С. З., Зык Н. В., Рахимов Р. Д., Бутин К. П., Зефиров Н. С. // Изв. АН. Сер. хим. — 1995. — С. 456.
8. Вацадзе С. З., Сосонюк С. Е., Зык Н. В., Потехин К. А., Левина О. И., Стручков Ю. Т., Зефиров Н. С. // ДАН. — 1995. — Т. 341. — С. 201.
9. Буранбаев М. Ж., Гладий Ю. П., Омаров Т. Т., Губашева А. Ш., Палюлин В. А., Зефиров Н. С. // Ж. структ. химии. — 1990. — Т. 31. — С. 189.
10. Boschmann E., Weinstock L. M., Carmac M. // Inorg. Chem. — 1973. — Vol. 13. — P. 1297.
11. Свойства неорганических соединений / Под ред. В. А. Рабиновича. — М.: Химия, 1983. — С. 392.