

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

**«АНТИГАЛОГЕННЫЕ» СВЯЗИ КАК ФАКТОР, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЙ
ТЕТРАЭДРИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ МЕДИ В ЕЁ КОМПЛЕКСАХ
С (5Z, 5'Z)-2,2'-(ЭТАН-1,2-ДИИЛДИСУЛЬФАНИЛДИИЛ)БИС(5-(2-ПИРИДИЛМЕТИЛЕН)-3-
АЛЛИЛ-3,5-ДИГИДРО-4Н-ИМИДАЗОЛ-4-ОНОМ)**

Аль-Хазраджи Ахмед Сухди Хади
аспирант,

Дудкин Илья Юрьевич
студент,

Офицеров Евгений Николаевич
профессор,

*Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева,
Москва Россия*

Финько Александр Валерьевич
доцент,

Белоглазкина Елена Кимовна
профессор,

*Московский государственный
университет имени М.В.Ломоносова.
Москва, Россия*

**"ANTI-HALOGEN" BONDS AS A FACTOR DETERMINING THE TETRAHEDRAL
STRUCTURE OF COPPER IN ITS COMPLEXES WITH
(5Z, 5'Z)-2,2'-(ETHANE-1,2-DIYLDISULFANYLDIYL)BIS(5-(2-PYRIDYLMETHYLENE)-3-ALLYL-
3,5-DIHYDRO-4H-IMIDAZOLE-4-ONE)**

Al-Khazraji Ahmed
Postgraduate,

Dudkin Ilya
student,

Ofitserov Evgeny
Professor,

*Mendeleev University of Chemical Technology,
Moscow, Russia.*

Finko Alexander
Associate Professor,

Beloglazkina Elena
Professor,

*Lomonosov Moscow State University,
Moscow, Russia.*

DOI: 10.31618/nas.2413-5291.2021.2.74.522

АННОТАЦИЯ

Анализ валентных углов атомов Cu и углерода связи C-S в полученных комплексах CuBr₂ с (5Z, 5'Z)-2,2'-(этан-1,2-диилдисульфанилдиил)бис(5-(2-пиридилметилден)-3-аллил-3,5-дигидро-4Н-имидазол-4-оном) однозначно указывает на детерминирующее влияние невалентных взаимодействий центроидов электронной плотности НЭП атомов брома и атомов серы, приводящих к изменению плоской структуры Cu(II) в сторону тетраэдрической с вероятным изменением магнетохимических свойств атома меди, причём угол поворота плоскостей составляет почти 90°. Это взаимодействие противоположно тому, которое принято называть галогенной связью. В данном случае – это «антигалогенная» связь.

ABSTRACT

Analysis of the valence angles of the Si and carbon atoms of the C-S bond in the obtained complexes of CuBr₂ с (5Z, 5'Z)-2,2'-(ethane-1,2-diyldisulfanyldiyl)bis(5-(2-pyridylmethylene)-3-allyl-3,5-dihydro-4H-imidazole-4-one) unambiguously indicates the determinant effect of the non-valent interactions of the electron density centroids of the NEP of bromine atoms and sulfur atoms, leading to a change in the plane structure of Cu(II) towards tetrahedral with a likely change in the magnetochemical properties of the copper atom, and the angle of rotation of the planes is almost 90°. This interaction is the opposite of what is commonly called a halogen bond. In this case, it is an "anti-halogen" bond.

Ключевые слова: замещенные бис-тиол-3,5-дигидро-4Н-имидазол-4-оны, CuBr₂, комплексы, электростатические взаимодействия, искажение структуры Cu(II), «антигалогенная» связь.

Keywords: substituted bis-thiol-3,5-dihydro-4H-imidazole-4-ones, SiVg2, complexes, electrostatic interactions, distortion of the structure of Si(II), "anti-halogen" bond.

Как следует из анализа литературы, хорошо и давно известный класс гетероциклических соединений - тиогидантоинов (4-оксоимидолидине-2-тионы) и их S-замещенных (2-R-тиол-3,5-дигидро-4H-имидазол-4-оны) оказался чрезвычайно востребованным в качестве синтонов новых БАВ с широким спектром активности. Среди них найдены соединения с антиаритмической и антигипертензивной активностями, антивирусным, фунгицидными и гербицидным действием, антибластными и антитромботическими свойствами и рядом других активностей. В работе [1] был синтезирован ряд 2-R-тио-5-(пиридилметилдене)-3,5-дигидро-4H-имидазол-4-онов и на их основе были получены комплексы с переходными металлами – Co, Ni и Cu, обладающие биологической активностью. 2-Тиогидантоины в последние годы широко используются в качестве стереоальтернативных прекурсоров в различных синтезах биологически активных соединений – лекарств и пестицидов, новых лигандов для реакций комплексообразования.

Такие соединения применяются в качестве люминесцентных красителей при преобразовании солнечной энергии в электрическую.

Целевой поиск координационных полимеров с необычными магнитными свойствами вносит важный вклад в развитие молекулярной электроники, чтобы сделать устройства более производительными, компактными и удобными в использовании. Разработка фундаментальных основ спиновых технологий и направленного конструирования «умных» полифункциональных материалов для спинтроники и молекулярной

электроники требует решения проблемы направленного изменения координации центрального атома за счет стерических или электронных взаимодействий, среди которых выделяют передачу электронной плотности по сигма-связям или резонансного эффекта. Однако несколько попыток, о которых сообщается в литературе, установления общей магнито-структурная корреляция для экмоплексных соединений не были успешными, вероятно, потому, что нелегко установить простую магнито-структурную связь между значением постоянной магнитной обменной связи J и структурными параметрами, такими как углы моста Cu–Hlg–Cu, или расстояния Cu–Cu [2]. Причины этих трудностей, вероятно, связаны с большим количеством существующих соединений с огромными вариациями в структурных особенностях (т. е. расстояниях связей и углов, включая ионы Cu (II)) [3].

Структуры димерных комплексов Cu (II) могут изменяться введением небольших изменений в структуру лиганда. Эти небольшие структурные изменения могут оказывать влияние на магнитные свойства системы. В результате комплексы с очень похожими структурными особенностями изменяются от антиферромагнитного к ферромагнитному поведению или характеру [4].

К примеру, ранее было показано на примере о-аминофенола, что магнитные свойства меди определяются пространственной структурой центрального атома, которая может под действием лигандов изменяться от плоско-квадратной А через тетраэдрическую В до пирамидальной С.

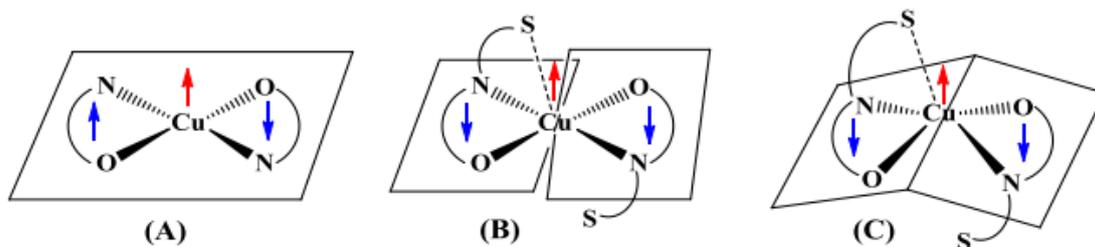


Рисунок 1. Наблюдаемые изменения структуры центрального атома меди

Отклонение геометрии металлокомплекса от планарности должно способствовать возможности прямого перекрытия магнитных орбиталей металлоцентра (dx^2-y^2) и лигандов ($\pi S Q^*$), тем самым приводя к значительному возрастанию вклада антиферромагнитной составляющей в обменное взаимодействие «металл-лиганд» и сопутствующему ослаблению антиферромагнитного обмена между анион-радикальными лигандами. Поэтому геометрия атома Cu(II) в комплексах представляет определенный интерес с точки зрения не только парамагнитных свойств, но в первую очередь, в

реакциях с молекулярным кислородом, являющимся бирадикалом.

Нам представлялось интересным обнаружить и другие типы влияний, обусловленные прямым электростатическим взаимодействием валентно несвязанных атомов.

Ранее был описан комплекс дихлорида меди и лиганда (5Z, 5'Z)-2,2'-(этан-1,2-диилдисульфанилдиил)бис(5-(2-пиридилметилдене)-3-аллил-3,5-дигидро-4H-имидазол-4-она) (L) [5].

Именно, наличие различных неплоских комплексов сможет помочь в выяснении не только биологической активности комплексов, но и их

взаимодействий можно судить и по валентным углам C₁₆, сумма которых равна точно 360° (128.9° + 118.8° + 112.3°), однако угол N₅-C₁₆-S₂ больше угла N₄-C₁₆-S₂ на 10°. Необходимо отметить, что это значение на 5° меньше искажения валентных углов углерода лиганда, скоординированного с

одновалентной медью. Это различие так же подтверждает правильность выбора детерминирующего или превалирующего взаимодействия, и позволяет исключить из рассмотрения взаимодействия центроидов связи C-S π-составляющей связи C=N.

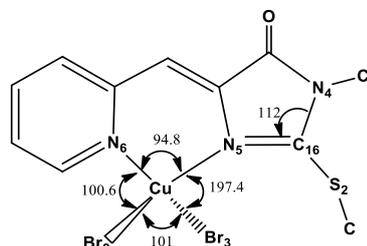


Рисунок 4. Валентные углы атома Cu (II)

$$\begin{aligned} \angle N_6 - Cu_1 - Br_3 &= 129^\circ \\ \angle N_5 - Cu_1 - Br_2 &= 139^\circ \\ \angle N_5 - C_{16} - S_2 &= 128.9^\circ \\ \angle N_4 - C_{16} - S_2 &= 118.8^\circ \\ \angle N_5 - C_{16} - N_4 &= 112.3^\circ \end{aligned}$$

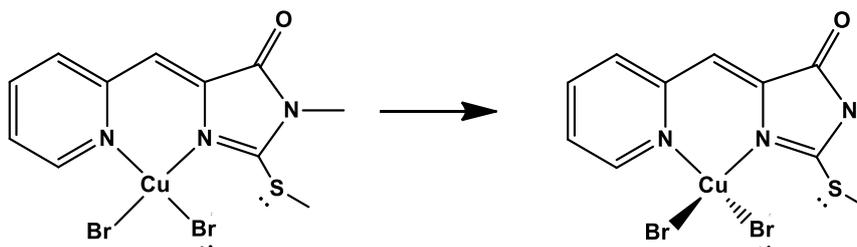
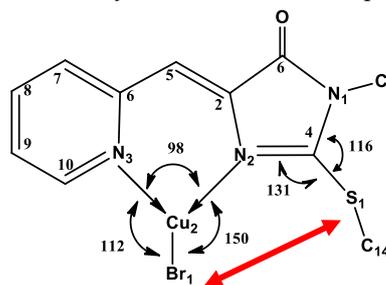


Рисунок 5. Электростатические взаимодействия НЭП Br и НЭП S

Для Cu(I) сумма валентных углов составляет практически 360°, т.е. строение атома меди плоское.



$$\begin{aligned} \angle Br_1 - Cu_2 - N_2 &\sim 150^\circ \\ \angle Br_1 - Cu_2 - N_3 &\sim 112^\circ \\ \angle N_3 - Cu_2 - N_2 &\sim 98^\circ \\ \angle Cu_2 - N_2 - C_4 &\sim 134^\circ \\ \angle N_2 - C_4 - S_1 &\sim 131^\circ \\ \angle C_4 - S_1 - C_{14} &\sim 103^\circ \\ \angle N_1 - C_4 - S_1 &\sim 116^\circ \end{aligned}$$

Рисунок 6. Валентные углы во фрагменте комплекса с Cu (I) и электростатическое отталкивание между НЭП атомов брома и серы

Таким образом, анализ валентных углов атомов меди и атомов углерода связи C-S в полученных нами комплексах однозначно указывает на детерминирующие влияние невалентных взаимодействий центроидов электронной плотности НЭП атомов брома и атомов серы, приводящих к изменению плоской структуры атома меди (II) в сторону тетраэдрической с вероятным изменением магнетохимических свойств атома меди, причём угол поворота плоскостей составляет почти 90°. Это взаимодействие противоположно тому, которое принято называть образованием галогенной связи. В данном случае – это антигалогенная связь.

Литература:

1. Е. К. Beloglazkina, S. Z. Vatsadze, A. G. Majouga and al. Russian Chemical Bulletin, International Edition, Vol. 54, No. 12, pp. 2771—2782.

2. K. Skorda, T. C. Stamatatos, A. P. Vafiadis, A. T. Lithoxidou, A. Terzis, S. P. Perlepes, J. Mrozinski, C. P. Raptopoulou, J. C. Plakatouras, E. G. Bakalbassis, Inorg. Chim. Acta, 2005, 358, 565.

3. S. Thakurta, P. Roy, G. Rosair, C. J. Go'mez-García, E. Garribba, S. Mitra, Polyhedron, 2009, 28, 695.

4. R. P. Sharma, A. Saini, P. Venugopalan, V. Ferretti, F. Spizzo, C. Angeli, C. J. Calzado, New J. Chem., 2014, 38, 574.

5. Majouga A.G., Zvereva M.I., Rubtsova M.P., Skvortsov D.A., Mironov A., Azhibek D. M., Krasnovskaya O. O., Gerasimov V. M., Udina A.V., Vorozhtsov N.I., Beloglazkina E.K., Agron L., Mikhina L.V., Tretyakova A. V., Zyk N. V., Zefirov N. S., Kabanov A.V., Dontsova O. A.. Mixed Valence Copper(I,II) Binuclear Complexes with Unexpected Structure: Synthesis, Biological Properties and Anticancer Activity/ Journal of Medicinal Chemistry, 2014, 57, с. 6252-6258.