

УДК 548.736:541.49:546.732:546.742

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НИТРАТА
{АКВАИМИДАЗОЛ-[2-(2-КАРБАМОИЛГИДРАЗОН)-ПРОПИОНАТО]}МЕДИ(II)**

Ю.М. Чумаков¹, В.И. Цапков², Е. Жанно³, А.П. Гуля²

¹Институт прикладной физики АН Молдавии, Кишинев²Молдавский государственный университет, Кишинев

E-mail: vtsapkov@gmail.com

³Университет Клода Бернара, Лион, Франция

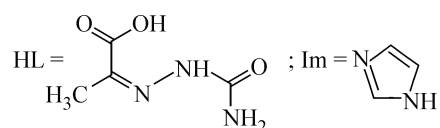
Статья поступила 31 июля 2012 г.

Определена кристаллическая структура нитрата {акваимидазол[2-(2-карбамоилгидразон)-пропионато]}меди(II) $[\text{Cu}(\text{L})\text{Im}(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$ (I), где HL — семикарбазон пировиноградной кислоты, Im — имидазол. Кристаллическая структура I содержит два независимых комплекса IA и IB, в которых атомы меди координируют однократно депротонированные трехдентатные молекулы HL, имидазола и воды. Внешние сферы комплексов содержат нитрат-ионы. В исследованных соединениях координационным многогранником атома меди является искаженная тетрагональная пирамида. Ее основание составляют атомы карбоксильного и карбамидного атомов кислорода, азотметинового азота монодепротонированных молекул HL и атом азота имидазола. В кристалле нитрат-ионы и молекулы имидазола объединяют комплексы водородными связями в двумерные сетки, параллельные плоскости (010). В свою очередь такие сетки попарно образуют слои вдоль направления [010] за счет водородных связей между молекулами воды и атомами кислорода нитрат-ионов, а также молекулами воды и атомами O3 соседних двумерных сетей. В кристалле наблюдается π — π -стэкинг-взаимодействие между имидазольными циклами из разных слоев, а внутри слоев осуществляется также N—O \cdots Cg (π -кольцо) взаимодействие.

Ключевые слова: комплексы 3d-металлов, рентгеноструктурный анализ, семикарбазон пировиноградной кислоты, имидазол.

Пировиноградная кислота $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{COOH}$ относится к классу кетокислот и способна вступать в реакции конденсации с аминопроизводными. Координационные соединения переходных металлов с подобными основаниями Шиффа изучены достаточно подробно в работах [1—3]. Многие из этих веществ обладают биологической активностью [4], что позволяет рассматривать их в качестве перспективных препаратов биохимического и фармакологического назначения. В связи с этим синтез и изучение свойств новых комплексов биометаллов с подобными лигандами представляет как научный, так и практический интерес.

Целью настоящей работы является синтез и установление структурных особенностей нитрата {акваимидазол[2-(2-карбамоилгидразон)-пропионато]}меди(II) $[\text{Cu}(\text{L})\text{Im}(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$ (I), где HL — семикарбазон пировиноградной кислоты, Im — имидазол.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединение **I** получено по следующей методике: к раствору, содержащему 10 ммоль семикарбазона пировиноградной кислоты (HL) и 10 ммоль имидазола (Im) в 30 мл этанола, при перемешивании и нагревании на водяной бане (50—55 °С) прибавляют раствор, содержащий 10 ммоль $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в 20 мл этилового спирта. При этом образуется раствор темно-зеленого цвета, из которого при медленном выпаривании в течение суток выпадает мелкокристаллическое вещество (выход 62 %), которое отфильтровывают на стеклянном фильтре, промывают небольшим количеством этанола, эфира и сушат на воздухе. Его состав установлен на основании данных элементного анализа.

Найдено, % : С 23,47; Н 3,27; Cu 17,75; N 23,40.

Для $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{CuN}_6\text{O}_7$ вычислено, % : С 23,63; Н 3,40; Cu 17,86; N 23,62.

Соединение **I** хорошо растворимо в диметилформамиде и диметилсульфоксиде, а при нагревании — в воде и спиртах. Его монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа, получены перекристаллизацией исследуемого вещества из этанола.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) комплекса **I** проведен на дифрактометре Gemini от Oxford Diffraction [5]. Структура решена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов по программам SHELX-97 [6]. Атомы водорода включены в уточнение в геометрически рассчитанных позициях, а их температурные факторы U_{H} приняты в 1,2 раза большими, чем у связанных с ними атомов углерода и кислорода. Некоторые межатомные расстояния и валентные углы приведены в табл. 1, а координаты базисных атомов исследованных структур депонированы в Кембриджский банк данных (CCDC 881218). Геометрические расчеты и рисунки выполнены с помощью программы PLATON [7], для представления упаковок структур оставлены только те атомы водорода, которые участвуют в водородных связях. Для анализа полученных структур использовали Кембриджский банк данных (версия 5.30) [8, 9]. Основные параметры эксперимента, решения и уточнение структур следующие: $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{CuN}_6\text{O}_7$, $M = 355,77$, кристаллы моноклинные, пространственная группа $P2_1/c$, $a = 16,198(5)$, $b = 12,560(5)$, $c = 12,700(5)$ Å, $\beta = 89,847(5)^\circ$, $V = 2583,8(2)$ Å³, $Z = 8$, $\rho_c = 1,829$ г·см⁻³, $\mu = 1,738$ мм⁻¹, 15317 измеренных отражений ($\theta_{\text{max}} = 25^\circ$), из них 4492 независимых, 3381 с $I > 2\sigma(I)$, 381 уточняемый параметр, для $I > 2\sigma(I)$ $R_1 = 0,0511$ и $wR_2 = 0,1153$, $\Delta\rho(\text{max/min}) = 0,399/-0,581$ е/Å³.

Т а б л и ц а 1

Некоторые межатомные расстояния и валентные углы для соединения **I**

Связь	$d, \text{Å}$		Угол	$\omega, \text{град.}$	
	IA	IB		IA	IB
Cu(1)—N(4)	1,929(3)	1,917(3)	N(4)—Cu(1)—N(1)	168,9(1)	172,2(1)
Cu(1)—N(1)	1,936(3)	1,924(2)	N(4)—Cu(1)—O(1)	101,9(1)	102,6(1)
Cu(1)—O(1)	1,979(2)	1,981(2)	N(1)—Cu(1)—O(1)	80,7(1)	80,9(1)
Cu(1)—O(2)	2,000(2)	2,007(2)	N(4)—Cu(1)—O(2)	96,2(1)	95,9(1)
Cu(1)—O(1W)	2,285(3)	2,325(3)	N(1)—Cu(1)—O(2)	79,5(1)	79,4(1)
O(1)—C(1)	1,270(4)	1,280(4)	O(1)—Cu(1)—O(2)	158,9(1)	158,3(1)
O(2)—C(3)	1,247(4)	1,241(4)	N(4)—Cu(1)—O(1W)	95,4(1)	92,92(9)
N(1)—C(2)	1,266(4)	1,262(4)	N(1)—Cu(1)—O(1W)	95,19(9)	93,71(9)
N(1)—N(2)	1,352(3)	1,374(4)	O(1)—Cu(1)—O(1W)	92,73(9)	95,08(9)
N(2)—C(3)	1,362(4)	1,347(4)	O(2)—Cu(1)—O(1W)	96,21(9)	95,18(9)
C(1)—C(2)	1,519(4)	1,519(4)			

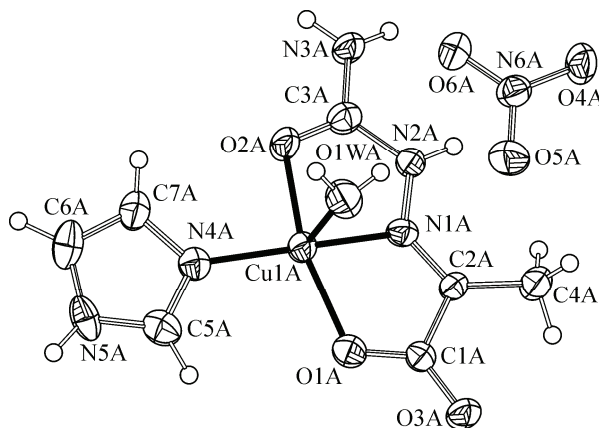
Рис. 1. Нумерация атомов в одном из независимых комплексов соединения **I**

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кристаллическая структура соединения **I** содержит два независимых комплекса **IA** и **IB**, в которых атомы меди координируют однократно депротонированные трехдентатные молекулы семикарбазона пировиноградной кислоты (HL), имидазола и воды. Внешние сферы комплексов содержат нитрат-ионы (рис. 1). В исследованных соединениях координационным многогранником атома меди является искаженная тетрагональная пирамида, что подтверждается и расчетом индекса τ , предложенного в [10]: $\tau = (\beta - \alpha)/60$, где величины α и β являются наибольшими углами между связями, образованными центральным атомом. Если τ равно 0, координация металла описывается как идеальная тетрагональная пирамида, а при τ , равном 1, как идеальная тригональная бипирамида. В **IA** и **IB** значения τ составляют 0,17 и 0,23, что и позволило сделать вышеуказанный вывод о координации атома меди. Основание тетрагональных пирамид атомов металла в исследованных комплексах составляют атомы карбоксильного и карбамидного кислородов O1, O2, азота N1 монодепротонированных молекул HL и атом азота N4 имидазола. Смещения этих атомов в **IA** и **IB** от определяемых ими средних плоскостей составляют 0,01, 0,011, -0,012, -0,009 и 0,031, 0,033, -0,031, -0,027 Å соответственно, а отклонения атомов меди от этих плоскостей в сторону атомов кислорода молекул воды равны 0,166 и 0,143 Å. При этом расстояния от атомов металлов до апикальных вершин координационных пирамид составляют 2,285(3) и 2,325(3) Å соответственно. В исследуемых комплексах углы, образуемые этими связями с атомами основания тетрагональных пирамид, лежат в пределах 92,7—96,2° и 92,4—95,2°. Объемы координационных пирамид атома Cu1 в обоих исследуемых соединениях составляют 6,171 и 6,256 Å³.

В обоих комплексах пятичленные металлоциклы **A** (Cu(1)O(1)N(1)C(1)C(2)) и **B** (Cu(1)O(2)N(1)N(2)C(3)) являются практически плоскими, смещения атомов, составляющих данные плоскости, не превышают 0,05 Å. При этом в **IA** и **IB** углы между средними плоскостями **A** и **B** составляют соответственно 4,0 и 6,7°. В исследованных комплексах имидазолильные фрагменты развернуты относительно **A** и **B** на 10,8, 8,7° и 11,8, 2,7°.

В кристалле нитрат-ионы и молекулы имидазола объединяют комплексы водородными связями в двумерные сетки, параллельные плоскости (010). В свою очередь такие сетки попарно образуют слои вдоль направления [010] за счет водородных связей между молекулами воды и атомами кислорода нитрат-ионов, а также молекулами воды и атомами O3 соседних двумерных сетей (табл. 2, рис. 2 и 3). При этом, согласно критерию, предложенному в [7] ($CgI \cdots CgJ < 6,0 \text{ \AA}$, $\beta < 60,0^\circ$, где β — угол между вектором $CgI \cdots CgJ$ и нормалью к ароматическому циклу CgI), в кристалле наблюдается π — π -стэкинг-взаимодействие между имидазольными циклами из разных слоев. Расстояние $Cg1 \cdots Cg1$ ($x, -1+y, z$) между центроидами этих фрагментов составляет 3,757 Å, а величина β принимает значение 27,7°. Наряду с указанным π — π -взаимодействием в **I** внутри слоев осуществляется также $Y \cdots X \cdots Cg$ (π -кольцо) взаимодействие ($X \cdots Cg < 4,0 \text{ \AA}$, $\gamma < 30,0^\circ$, где γ — это угол между вектором XCg и нормалью к ароматическому циклу). Так, для $N6A \cdots O5A \cdots Cg$ ($N4AN5AC5AC6AC7A$) ($x, 3/2-y, 1/2+z$) взаимодействия расстояние между атомом кислорода O1 и центроидом фенольного цикла равно 3,301 Å, а значения величины γ составляет 8,7°.



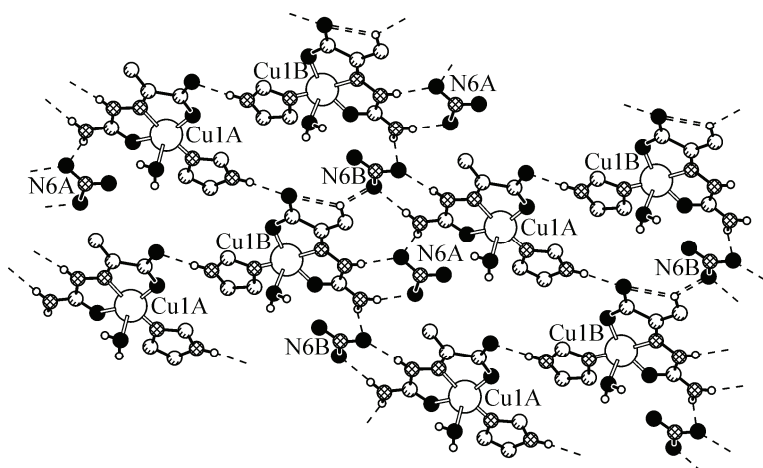


Рис. 2. Образование двумерной сети Н-связей, параллельной плоскости (010).

Для различения комплексов А и В на рисунке приведены обозначения атомов металла и азота нитрато-групп

Т а б л и ц а 2

Геометрические параметры водородных связей для соединения I

Связь D—H...A	Расстояние, Å			Угол DHA, град.	Координаты атома A
	D—H	H...A	D...A		
C4B—H41B...O3B	0,96	2,49	2,906(4)	106	x, y, z
C4B—H42B...O6B	0,96	2,5	3,070(5)	118	$x, 3/2-y, 1/2+z$
N2A—H22A...O5B	0,83	2,04	2,878(4)	178	$-x, -1/2+y, 1/2-z$
N3A—H31A...O6B	0,84	2,07	2,905(4)	175	$-x, -1/2+y, 1/2-z$
N3A—H32A...O4A	0,86	2,16	2,994(4)	165	$x, 1/2-y, 1/2+z$
N5A—H5A...O3B	0,87	1,91	2,769(4)	172	$1-x, 1-y, 1-z$
N2B—H22B...O4A	0,82	2,01	2,838(4)	177	$-x, 1/2+y, 1/2-z$
N3B—H31B...O5B	0,85	2,16	2,980(4)	160	$x, 3/2-y, -1/2+z$
N3B—H32B...O6A	0,86	2,06	2,906(4)	172	$-x, 1/2+y, 1/2-z$
N5B—H5B...O3A	0,86	1,92	2,782(4)	175	$1-x, 1-y, -z$
O1WA—H1A...O3A	0,81	2,06	2,831(3)	161	$x, 1/2-y, 1/2+z$
O1WA—H2A...O5A	0,81	2,22	2,943(4)	149	x, y, z
O1WA—H2A...O6A	0,81	2,59	3,356(4)	159	x, y, z
O1WB—H1B...O3B	0,81	2,06	2,861(3)	166	$x, 3/2-y, -1/2+z$
O1WB—H2B...O4B	0,8	2,15	2,894(3)	154	x, y, z

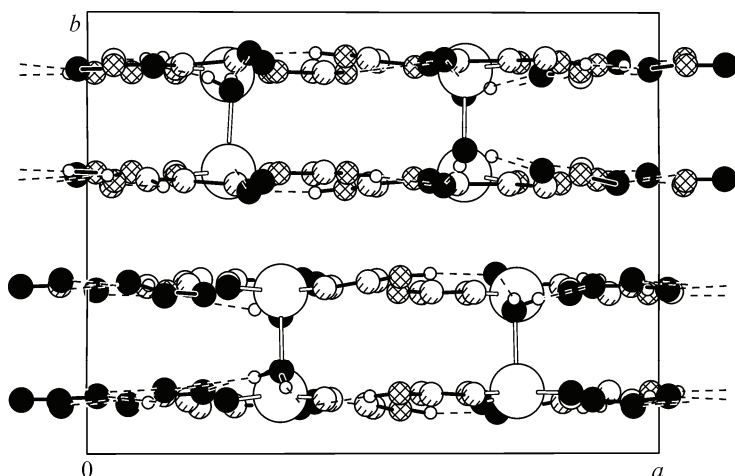


Рис. 3. Фрагмент упаковки соединения I

Таким образом, проведенное исследование показало, что реакция взаимодействия семикарбазона пировиноградной кислоты (HL) с нитратом меди в присутствии имидазола (Im) приводит к получению смешаннолигандного нитрата {акваимидазол[2-(2-карбамоилгидразон)-пропионато]}меди(II) $[Cu(L)Im(H_2O)]NO_3$. В кристалле нитрат-ионы и молекулы имидазола объединяют комплексы водородными связями в двумерные сетки, которые попарно образуют слои вдоль направления [010] за счет водородных связей между молекулами воды и атомами кислорода нитрат-ионов, а также молекулами воды и атомами O3 соседних двумерных сетей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нежелская Л.А., Аблов А.В., Беличук Н.И. // Журн. неорганической химии. – 1976. – **21**, № 4. – С. 1120.
2. Негряц Н.Я., Аблов А.В., Гэрбэлэу Н.В. // Журн. неорганической химии. – 1976. – **21**, № 1. – С. 124.
3. Самусь Н.М., Цапков В.И., Руденко О.В. // Журн. общей химии. – 1996. – **66**, № 8. – С. 1258.
4. Нежелская Л.А. Координационные соединения переходных металлов с тиосемикарбазонами некоторых производных пировиноградной кислоты. Дис. ... канд. хим. наук. – Кишинев: Кишиневский государственный университет, 1976.
5. CrysAlisPro, Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.33.52 (release 06-11-2009 CrysAlis171.NET).
6. Sheldrick G.M. SHELX-97. Program for the Refinement of Crystal Structure, release 97-2. – Germany, University of Goettingen, 1998.
7. Spek A.L. // J. Appl. Crystallogr. – 2003. – **36**. – P. 7.
8. Bruno I.J., Cole J.C., Edginton P.R. et al. // Acta Crystallogr. B. – 2002. – **58**. – P. 389.
9. Allen F.H. // Acta Crystallogr. B. – 2002. – **58**. – P. 380.
10. Addison A.W., Rao J., Reedijk J., Rijn J., Verschoor G.C. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1984. – P. 1349.