

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.736:541.49:546.732:546.742

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА  
ТЕТРА(μ-АЦЕТАТО)-БИС{[1-ЭТИЛ-3-(ПИРИДИН-2-ИЛ)КАРБАМИД]МЕДИ}Ю.М. Чумаков<sup>1</sup>, Т.Б. Кэпэцына<sup>2</sup>, П. Петренко<sup>1</sup>, В.И. Цапков<sup>2</sup>,  
А.П. Гуля<sup>2</sup><sup>1</sup>Институт прикладной физики АН Молдовы, Кишинев<sup>2</sup>Молдавский государственный университет, Кишинев

E-mail: vtsapkov@gmail.com

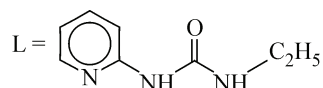
Статья поступила 1 ноября 2012 г.

Определена кристаллическая структура тетра(μ-ацетато)-бис{[1-этил-3-(пиридин-2-ил)карбамид]меди}  $\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$  (**I**), где L — 1-этил-3-(пиридин-2-ил)карбамид. Независимая элементарная ячейка кристаллической структуры **I** содержит комплекс меди с двумя ацетат-ионами и монодентатной молекулой 1-этил-3-(пиридин-2-ил)карбамида, координированной через пиридиновый атом азота. За счет центра симметрии в кристалле образуются биядерные комплексы, в которых ацетат-ионы служат мостиками между атомами металла. Координационным многогранником центральных атомов меди в них является практически идеальная тетрагональная пирамида. Ее основание составляют атомы кислорода ацетат-ионов. В кристалле в биядерном комплексе между ацетат-ионами и лигандом L образуются водородные связи, а также внутримолекулярная водородная связь, которые стабилизируют конформацию органической молекулы L. Между соседними комплексами в кристалле осуществляется ван-дер-ваальсово взаимодействие.

**Ключевые слова:** комплексы 3d-металлов, рентгеноструктурный анализ, производные карбамида.

Карбоксилаты металлов встречаются во многих природных объектах и находят широкое применение в различных областях человеческой деятельности. Являясь составной частью металлопротеинов и других биомолекул, такие соединения обеспечивают выполнение важнейших биохимических функций живых организмов и определяют специфику поведения многих ферментов и антител, а также специфику взаимодействия внутри- и внеклеточных структур [ 1, 2 ]. Полиядерные карбоксилатные комплексы часто используются в качестве модельных систем при исследовании биологических процессов [ 3, 4 ]. Во многих случаях свойства таких веществ хорошо согласуются с их составом и строением. В связи с этим нахождение оптимальных условий получения и исследование строения новых представителей этого класса химических соединений представляет как научный, так и практический интерес.

Целью настоящей работы является синтез и установление структурных особенностей тетра(μ-ацетато)-бис{[1-этил-3-(пиридин-2-ил)карбамид]меди}  $\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$  (**I**), где L — 1-этил-3-(пиридин-2-ил)карбамид.

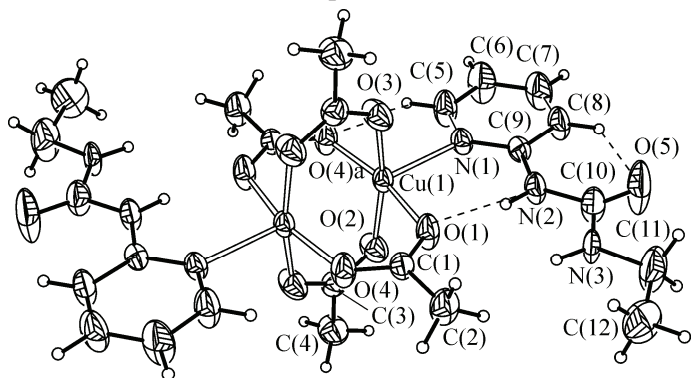


**Экспериментальная часть.** Соединение **I** получено по следующей методике. К суспензии, содержащей 10 ммоль  $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в 30 мл этанола, при перемешивании и нагревании на водяной бане (50—55 °С) прибавляют раствор, содержащий 20 ммоль 1-этил-3-(пиридин-2-ил)карбамида в 20 мл этилового спирта. При этом образуется раствор темно-зеленого цвета, из которого при медленном выпаривании в течение суток выпадает мелкокристаллическое вещество (выход 60 %), которое отфильтровывают на стеклянном фильтре, промывают небольшим количеством этанола, эфира и сушат на воздухе. Его состав установлен на основании данных элементного анализа. Найдено, %: С 41,37, Н 4,81, Cu 18,15, N 11,90. Для  $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{Cu}_2\text{N}_6\text{O}_{10}$  вычислено, %: С 41,55, Н 4,95, Cu 18,32, N 12,12.

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 комплекса **I** проведен на дифрактомете Xcalibur 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  $U_{\text{H}}$  приняты в 1,2 раза большими, чем у связанных с ними атомов углерода и кислорода. Координаты базисных атомов исследованных структур депонированы в Кембриджский банк данных (CCDC 891978). Геометрические расчеты и рисунки выполнены с помощью программы PLATON [ 7 ]. Для анализа полученных структур использовали Кембриджский банк данных (версия 5.30) [ 8, 9 ]. Основные параметры эксперимента, решение и уточнение структур следующие:  $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{Cu}_2\text{N}_6\text{O}_{10}$ , размеры образца 0,30×0,20×0,10 мм,  $\text{MoK}_\alpha$ -излучение,  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ,  $M = 693,67$ , кристаллы триклинные, пространственная группа  $P-1$ ,  $a = 7,6229(4)$ ,  $b = 8,4845(5)$ ,  $c = 11,7430(7) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 84,424(5)$ ,  $\beta = 85,078(4)$ ,  $\gamma = 76,876(5)^\circ$ ,  $V = 734,57(7) \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{calc}} = 1,568 \text{ г/см}^3$ ,  $\mu = 1,511 \text{ мм}^{-1}$ , 5183 измеренных отражения ( $\theta_{\text{max}} = 25,50^\circ$ ), из них 2737 независимых, 2446 — с  $I > 2\sigma(I)$ , 193 уточняемых параметра, для  $I > 2\sigma(I)$   $R_1 = 0,0421$  и  $wR_2 = 0,1003$ ,  $\Delta\rho (\text{max/min}) = 0,521/-0,708 \text{ e/\AA}^3$ .

**Обсуждение результатов.** Независимая элементарная ячейка кристаллической структуры **I** содержит координационное соединение меди с монодентатной молекулой 1-этил-3-(пиридин-2-ил)карбамида и двумя ацетат-ионами. За счет центра симметрии в кристалле образуются биядерные комплексы, в которых ацетат-ионы служат мостиками для атомов металла (рис. 1). При этом расстояние  $\text{Cu}(1)\text{—Cu}(1)_a$  равно  $2,644 \text{ \AA}$ . В исследованном соединении координационным многогранником атомов меди является практически идеальная тетрагональная пирамида, что подтверждается и расчетом индекса  $\tau$ , предложенного в [ 10 ]:  $\tau = (\beta - \alpha)/60$ , где величины  $\alpha$  (167,69) и  $\beta$  (167,23) являются наибольшими углами между связями, образованными центральным атомом. Если  $\tau$  равно 0, координация металла описывается как идеальная тетрагональная пирамида, а при  $\tau$ , равном 1, — как идеальная тригональная бипирамида. В **I** значения  $\tau$  составляют 0,01, что и позволило сделать вышеуказанный вывод о координации атомов меди. Основание тетрагональных пирамид атомов металла в исследованном биядерном комплексе составляют атомы кислорода ацетат-лигандов, смещения этих атомов от определяемых ими



средних плоскостей не превышают  $0,005 \text{ \AA}$ . Отклонение атомов меди от этих плоскостей в сторону атомов азота  $\text{N}(1)$  и  $\text{N}(1)_a$ , занимающих апикальные вершины координационных пирамид, составляет  $0,214 \text{ \AA}$ . При этом расстояние  $\text{Cu}(1)\text{—N}(1)$  равно  $2,269(2) \text{ \AA}$ . В исследуемом соединении углы, образу-

Рис. 1. Нумерация атомов в биядерном комплексе соединения **I**

## 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		
N(2)—H(1)...O(1)	0,86	1,95	2,802(3)	170	x, y, z
C(8)—H(4)...O(5)	0,93	2,28	2,875(4)	122	x, y, z
C(5)—H(14)...O(4)	0,93	2,36	3,035(4)	130	2-x, -y, -z

мые этими связями с атомами основания тетрагональных пирамид, лежат в пределах 95,1—97,6°. Длины связей металла с донорными атомами основания тетрагональной пирамиды следующие: Cu(1)—O(1) 1,973(2), Cu(1)—O(2) 1,960(2), Cu(1)—O(3) 1,954(2), Cu(1)—O(4)а (-x+2, -y, -z) 1,957(2) Å. Объемы координационных пирамид атома Cu1 в биядерном комплексе составляют 6,302 Å<sup>3</sup>.

В кристалле в биядерном комплексе между ацетат-лигандами и лигандом L образуются водородные связи N(2)—H(1)...O(1), C(5)—H(14)...O(4)а, а также внутримолекулярная водородная связь C(8)—H(4)...O(5) (см. таблицу, рис. 1), которые стабилизируют конформацию органической молекулы L. Так, угол между металлоциклами (Cu(1)O(1)N(1)×N(2)C(9)H(1)) и (Cu(1)O(4)аN(1)C(5)H(14)) равен 1,1°, а смещения атомов (O(5)N(1)×N(2)N(3)C(5)÷C(12)) от определяемой ими средней плоскости не превышают 0,08 Å. Между биядерными комплексами в кристалле осуществляется ван-дер-ваальсово взаимодействие (рис. 2).

Таким образом, проведенное исследование показало, что реакция гидрата диацетата меди(II) с 1-этил-3-(пиридин-2-ил)карбамидом в горячем этаноле не приводит к разрушению димерной структуры ацетата, а завершается замещением внутрисферной воды на карбамид и образованием тетра(μ-ацетато)-бис {[1-этил-3-(пиридин-2-ил)карбамид]меди} Cu<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>.

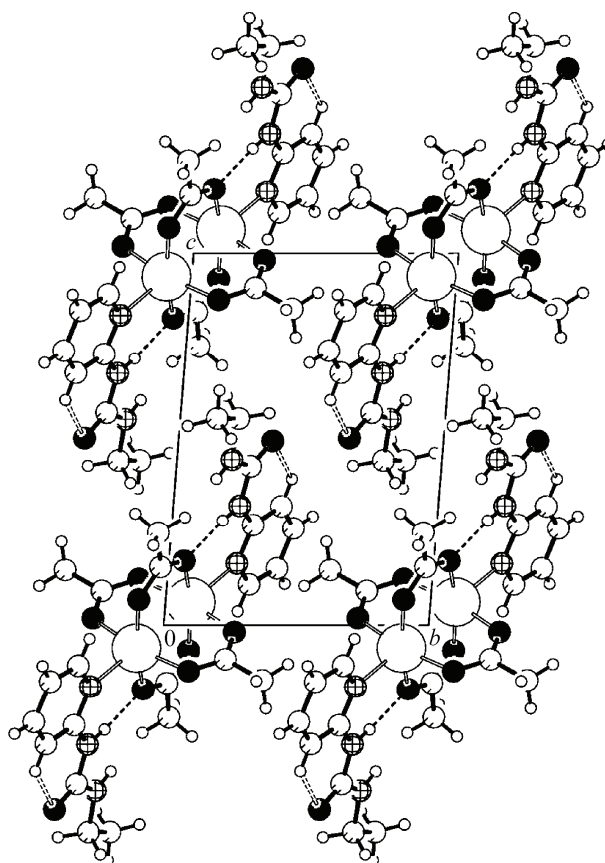


Рис. 2. Фрагмент упаковки соединения I в кристалле

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. He C., Lippard S.J. // J. Amer. Chem. Soc. – 1998. – 120. – P. 105.
2. Ruttinberg W., Dismukes G.C. // Chem. Rev. – 1997. – 97. – P. 1.
3. Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д. // Успехи химии. – 2008. – 77, № 3. – С. 270.
4. Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И. Мономерные и полимерные карбоксилаты металлов. – М.: Физматлит, 2009.
5. CrysAlisPro, Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.33.52 (release 06-11-2009 CrysAlis171.NET)
6. Sheldrich G.M. // Acta Crystallogr. – 2008. – A64. – P. 112.
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.