

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 544.344:[547.461.2:547-327]

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ДВОЙНОГО СОЕДИНЕНИЯ  
МАЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ С АЦЕТАМИДОМА.Ю. Цыпленкова<sup>1</sup>, О.В. Кольцова<sup>1</sup>, Н.Н. Лобанов<sup>2</sup>,  
М.А. Ершов<sup>1</sup>, Ю.Ю. Пыльчикова<sup>1</sup><sup>1</sup>Чувашский государственный педагогический университет им. И.Я. Яковлева, Чебоксары, Россия  
E-mail: anna.leontyeva@mail.ru<sup>2</sup>Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

Статья поступила 20 марта 2015 г.

С доработки — 8 июня 2016 г.

Рентгеноструктурным анализом установлена кристаллическая и молекулярная структура двойного соединения малоновой кислоты с ацетамидом. Сингония — моноклинная, пр. гр.  $P2_1/c$ ,  $a = 5,042(1)$ ,  $b = 14,022(5)$ ,  $c = 10,593(3)$  Å,  $\beta = 100,61(7)^\circ$ ,  $V = 736,1(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{выч}} = 1,503$  г/см<sup>3</sup>,  $F(000) = 344$ .

DOI: 10.15372/JSC20160830

**Ключевые слова:** малоновая кислота, ацетамид, молекулярная структура, рентгеноструктурный анализ.

С целью получения новых биогенных препаратов методами физико-химического анализа впервые изучена тройная система  $\text{CH}_2(\text{COOH})_2\text{—CH}_3\text{CONH}_2\text{—H}_2\text{O}$  при 25 °С и установлено образование двойного соединения  $\text{CH}_2(\text{COOH})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2$ , которое выделено и идентифицировано методами химического, рентгенофазового, рентгеноструктурного анализов и ИК спектроскопии [ 1 ].

**Экспериментальная часть.** По данным рентгенофазового анализа получены рентгенодифракционные спектры: набор межплоскостных расстояний ( $d$ , Å), относительные интенсивности дифракционных отражений ( $I_{\text{отн}}$ , %) и дифракционные символы ( $hkl$ ). Параметры элементарной ячейки составили:  $a = 5,042(1)$ ,  $b = 14,022(5)$ ,  $c = 10,593(3)$  Å,  $\beta = 100,61(7)^\circ$ ,  $V = 736,1(4)$  Å<sup>3</sup>. Сингония — моноклинная.

Рентгенодифракционные исследования кристаллов проводили на дифрактометре SMART ApexII CCD (MoK $\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор,  $\omega$ -сканирование, при температуре 120 К). Структура расшифрована прямым методом и уточнена МНК в анизотропном полноматричном приближении по  $F_{hkl}^2$ . Атомы водорода локализованы из разностных Фурье синтезов электронной плотности и уточнены в изотропном приближении. Все расчеты проведены по комплексу программ SHELXTL PLUS [ 2 ]. Структурные данные соединения депонированы в CCDC под номером 1446795. CIF-файл может быть получен по запросу через [www.ccdc.cam.ac.uk/structures](http://www.ccdc.cam.ac.uk/structures).

**Обсуждение результатов.** По результатам рентгеноструктурных исследований кристаллов данный образец является сокристаллом нейтральных молекул малоновой кислоты и ацетамида в соотношении 1:1. При этом кристаллизуется в centrosymmetric пространственной группе  $P2_1/c$ , а все атомы лежат в общем положении. Параметры элементарной ячейки:  $a = 4,9994(4)$ ,  $b = 13,9879(10)$ ,  $c = 10,5537(9)$  Å,  $\beta = 102,4090(10)^\circ$ ,  $V = 720,79(10)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{выч}} = 1,503$  г/см<sup>3</sup>,

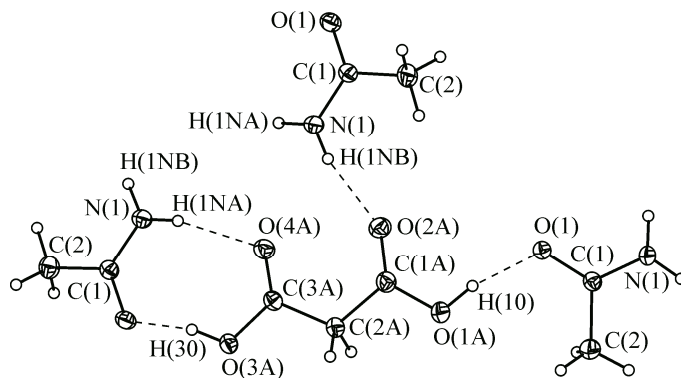
Длины связей  $d$  (Å) и валентные углы  $\omega$  (град.) в структуре

| Связь        | $d$        | Угол                | $\omega$  | Угол               | $\omega$  |
|--------------|------------|---------------------|-----------|--------------------|-----------|
| O(1)—C(1)    | 1,2617(10) | C(3A)—O(3A)—H(3O)   | 109,5(10) | O(1)—C(1)—C(2)     | 120,00(7) |
| O(3A)—C(3A)  | 1,3240(10) | C(1A)—O(1A)—H(1O)   | 111,1(11) | O(2A)—C(1A)—C(2A)  | 126,60(8) |
| O(3A)—H(3O)  | 0,929(18)  | C(1)—N(1)—H(1NB)    | 119,8(9)  | O(1A)—C(1A)—C(2A)  | 109,28(7) |
| O(4A)—C(3A)  | 1,2129(10) | C(1)—N(1)—H(1NA)    | 117,8(9)  | C(1)—C(2)—H(2C)    | 113,7(9)  |
| O(2A)—C(1A)  | 1,2104(10) | H(1NB)—N(1)—H(1NA)  | 122,4(13) | H(2B)—C(2)—H(2A)   | 108,6(12) |
| C(2)—H(2C)   | 0,939(15)  | C(1A)—C(2A)—H(2AA)  | 107,2(9)  | N(1)—C(1)—C(2)     | 118,54(8) |
| N(1)—H(1NA)  | 0,870(15)  | H(2AB)—C(2A)—H(2AA) | 106,4(13) | C(3A)—C(2A)—C(1A)  | 117,98(7) |
| C(3A)—C(2A)  | 1,5061(12) | O(2A)—C(1A)—O(1A)   | 124,09(8) | C(3A)—C(2A)—H(2AB) | 109,0(10) |
| C(1)—C(2)    | 1,4978(12) | H(2C)—C(2)—H(2A)    | 108,9(12) | C(1A)—C(2A)—H(2AB) | 107,7(10) |
| C(2A)—C(1A)  | 1,5102(11) | O(4A)—C(3A)—O(3A)   | 124,36(8) | C(3A)—C(2A)—H(2AA) | 108,0(9)  |
| C(2A)—H(2AB) | 0,959(16)  | O(4A)—C(3A)—C(2A)   | 125,08(7) | C(1)—C(2)—H(2B)    | 108,3(9)  |
| C(2)—H(2B)   | 0,948(15)  | O(3A)—C(3A)—C(2A)   | 110,51(7) | H(2C)—C(2)—H(2B)   | 108,1(12) |
| O(1A)—C(1A)  | 1,3280(10) | O(1)—C(1)—N(1)      | 121,46(8) | C(1)—C(2)—H(2A)    | 109,1(8)  |
| O(1A)—H(1O)  | 0,924(18)  |                     |           |                    |           |
| N(1)—C(1)    | 1,3212(10) |                     |           |                    |           |
| N(1)—H(1NB)  | 0,869(14)  |                     |           |                    |           |
| C(2A)—H(2AA) | 0,973(16)  |                     |           |                    |           |
| C(2)—H(2A)   | 0,953(14)  |                     |           |                    |           |

$d_{\text{эсп}} = 1,496 \text{ г/см}^3$ ,  $F(000) = 344$ . Сингония — моноклинная. Окончательные результаты уточнения:  $R = 0,0298$  и  $R_w = 0,0868$ .

Все длины связей C—O отклоняются от стандартных значений, несмотря на вовлеченность атомов кислорода в межмолекулярные водородные связи: C(1)—O(1) 1,262(1), C(1A)—O(2A) 1,210(1), C(1A)—O(1A) 1,328(1), C(3A)—O(4A) 1,213(1), C(3A)—O(3A) 1,324(1) (см. таблицу). Торсионные углы O(2A)—C(1A)—C(2A)—C(3A) и O(4A)—C(3A)—C(2A)—C(1A), количественно характеризующие небольшой разворот двух карбоксильных групп относительно углеродного фрагмента в малоновой кислоте, несколько различаются, однако их значения также являются ожидаемыми и составляют 14,0(1) и 21,9(1)°. При этом две карбоксильные группы развернуты относительно друг друга в несколько большей степени: торсионный угол O(2A)—C(1A)C(3A)—O(4A) составляет 30,8(1)°.

Наиболее прочными взаимодействиями, формирующими кристаллическую упаковку нового двойного соединения, являются водородные связи между молекулами малоновой кислоты и ацетамида (см. рисунок и таблицу).



Кристаллическая и молекулярная структура двойного соединения малоновой кислоты с ацетамидом

При этом одна карбоксильная группа O(4A)C(3A)C(3A)H(3O) малоновой кислоты образует два таких взаимодействия с одной и той же молекулой ацетамида, выступая одновременно донором протона в случае водородной связи O(3A)—H(3O)...O(1) (O...O 2,618(1) Å, OHO 165,8(2)°) и акцептором протона в случае водородной связи O(4A)...H(1NA)—N(1) (O...N 2,959(1) Å, OHN 166,8(14)°). Карбоксильная группа O(2A)C(1A)O(1A)H(1O) также вовлечена в две водородные связи, однако с разными молекулами ацетамида: O(1A)—H(1O)...O(1) (O...O 2,6231(1) Å, OHO 166,5(2)°) и O(2A)...H(1NB)—N(1) (O...N 3,0424(10) Å, OHN 163,6(1)°). Образующиеся за счет водородных связей слои, содержащие оба типа молекул, между собой удерживаются посредством достаточно прочных стекнинг-взаимодействий между разными карбоксильными группами молекулы малоновой кислоты: расстояние O(2A)...C(3A) составляет менее 3,20 Å.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Емашова С.С., Потапова О.В., Кольцова О.В., Пыльчикова Ю.Ю., Цыпленкова А.Ю.* // Сб. науч. статей "Химия и современность". – Чебоксары, 2014. – С. 48 – 50.
2. *Sheldrick G.M.* // Acta Cryst. – 2008. – **A64**. – P. 112 – 122.