

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСА МЕДИ [(H₂NCH₂CH₂NH₂)₂Cu(H₂O)₂] [O₂CNHCH₂CH₂NHCO₂] · 2H₂O

В.В. Шарутин[✉], Д.П. Шевченко, О.К. Шарутина
Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия
[✉]sharutin50@mail.ru

Аннотация. Побочным продуктом реакции дихлорида меди с этилендиамином и дицианоаргентатом калия является гидрат ионного комплекса меди с этилендиамин-*N,N'*-дикарбоксилатным анионом [(H₂NCH₂CH₂NH₂)₂Cu(H₂O)₂][O₂CNHCH₂CH₂NHCO₂]·2H₂O (**1**), строение которого подтверждено методом рентгеноструктурного анализа (*T* = 100,15 К; C₈H₃₀CuN₆O₈, *M* = 401,92; моноклинная сингония, пространственная группа *I*2/*a*; параметры ячейки: *a* = 10,1348(2) Å, *b* = 9,5983(2) Å, *c* = 17,7734(4) Å; α = 90,00°, β = 97,879(2)°, γ = 90,00, *V* = 1712,62(6) Å³, *Z* = 4; ρ_{выч} = 1,559 г/см³; μ = 2,261 мм⁻¹; *F*(000) = 852,0; обл. сбора по 2θ: 10,04–140°; всего отражений 6665; независимых отражений 1625 (*R*_{int} = 0,0168); *GOOF* = 1,073; *R*-фактор 0,0229). Катион [(H₂NCH₂CH₂NH₂)₂Cu(H₂O)₂]²⁺ состоит из октаэдрически-координированного атома меди с четырьмя атомами азота (Cu–N 1,9997(12)–2,0341(11) Å) двух молекул этилендиамина в экваториальной плоскости и двумя атомами кислорода (Cu–O 2,5356(11) Å) двух молекул воды в аксиальных позициях. В centrosymmetric анионах [O₂CNHCH₂CH₂NHCO₂]²⁻ карбоксильные атомы углерода и атомы азота имеют почти неискаженную тригональную геометрию окружения. Торсионные углы NCCN в лигандах этилендиамина составляют ±52,73(14)°. Пространственная организация кристалла **1** обусловливается водородными контактами O–H...O (1,86–2,48 Å), N–H...O (2,00–2,27 Å) и C–H...O (2,63 Å). Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов нитрата **1** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2361514; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Ключевые слова: дихлорид меди, этилендиамин, дицианоаргентат калия, синтез, комплекс, строение, рентгеноструктурный анализ

Для цитирования: Шарутин В.В., Шевченко Д.П., Шарутина О.К. Синтез и строение комплекса меди [(H₂NCH₂CH₂NH₂)₂Cu(H₂O)₂] [O₂CNHCH₂CH₂NHCO₂] · 2H₂O // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 3. С. 138–143. DOI: 10.14529/chem260303

Original article
DOI: 10.14529/chem260303

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF THE COPPER COMPLEX [(H₂NCH₂CH₂NH₂)₂Cu(H₂O)₂] [O₂CNHCH₂CH₂NHCO₂] · 2H₂O

V.V. Sharutin[✉], D.P. Shevchenko, O.K. Sharutina
South Ural State University, Chelyabinsk, Russia
[✉]sharutin50@mail.ru

Abstract. A by-product of the reaction of copper dichloride with ethylenediamine and potassium dicyanoargentate is a hydrate of the ionic copper complex with ethylenediamine-*N,N'*-dicarboxylate anion [(H₂NCH₂CH₂NH₂)₂Cu(H₂O)₂][O₂CNHCH₂CH₂NHCO₂]·2H₂O (**1**), the structure of which was confirmed by X-ray diffraction analysis (*T* = 100.15 K; C₈H₃₀CuN₆O₈, *M* = 401.92; monoclinic syngony, space group *I*2/*a*; cell parameters: *a* = 10.1348(2) Å, *b* = 9.5983(2) Å, *c* = 17.7734(4) Å; α = 90.00°, β = 97.879(2)°, γ = 90.00, *V* = 1712.62(6) Å³, *Z* = 4; ρ_{calc} = 1.559 g/cm³; μ = 2,261 mm⁻¹; *F*(000) = 852.0; collection area by 2θ: 10.04–140°; total reflections 6665; independent reflections 1625, *R*_{int} = 0.0168; *GOOF* = 1.073; *R*-factor 0.0229). The [(H₂NCH₂CH₂NH₂)₂Cu(H₂O)₂]²⁺ cation consists of an octahedrally coordinated copper atom with four nitrogen atoms (Cu–N 1.9997(12)–2.0341(11) Å) of two ethylenediamine molecules in

the equatorial plane and two oxygen atoms (Cu–O 2.5356(11) Å) of two water molecules in axial positions. In the centrosymmetric [O₂CNHCH₂CH₂NHCO₂]^{2–} anions, the carboxyl carbon atoms and nitrogen atoms have an almost undistorted trigonal geometry of the environment. The NCCN torsion angles in the ethylenediamine ligands are ±52.73(14)°. The crystal organization of **1** is caused by hydrogen contacts O–H···O (1.86–2.48 Å), N–H···O (2.00–2.27 Å), and C–H···O (2.63 Å). Complete tables of atomic coordinates, bond lengths, and bond angles for compound **1** have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC 2361514) and are available, free of charge, at deposit@ccdc.cam.ac.uk and <http://www.ccdc.cam.ac.uk>.

Keywords: copper dichloride, ethylenediamine, potassium dicyanoargentate, synthesis, complex, structure, X-ray diffraction analysis

For citation: Sharutin V.V., Shevchenko D.P., Sharutina O.K. Synthesis and structure of the copper complex [(H₂NCH₂CH₂NH₂)₂Cu(H₂O)₂] [O₂CNHCH₂CH₂NHCO₂] · 2H₂O. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2026;18(3):138–143. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem260303

Введение

Удаление диоксида углерода из газовых потоков является важной процедурой в различных промышленных технологиях. Одним из способов, используемых в промышленности для удаления диоксида углерода из газовых смесей, является его абсорбция жидкими аминами или их растворами [1] с образованием карбаматов. Как правило, такие взаимодействия происходят при охлаждении до 0 °С, поскольку СО₂ выделяется при более высоких температурах вследствие диссоциации карбаматов [2]. Большинство методов синтеза алифатических карбаматов предполагают взаимодействие диоксида углерода с аминами в спиртовых растворах при температуре от –10 до 0 °С [3–5]. Недавно был описан метод абсорбции СО₂ на силикагеле, содержащем 3-аминопропильные группы, связанные с поверхностными атомами кремния при комнатной температуре [6], который привел к образованию поверхностных карбаматных групп. При изучении реакций синтеза металлокомплексов с аминами [7–9] и реакции темплатной конденсации амидосодержащих анионных комплексов [10] с первичными аминами и формальдегидом в некоторых случаях (когда реакции протекают в метанольных растворах на воздухе) образуются неожиданные продукты из-за поглощения диоксида углерода из воздуха. Важно отметить, что поглощение СО₂ происходит при комнатной температуре или даже при нагревании. В настоящей работе с целью исследования возможности включения дицианоаргентатных остатков в структуру конечного продукта изучена реакция дицианоаргентата калия с дихлоридом меди и этилендиамином в водно-спиртовом растворе, в результате которой наблюдается образование необычного продукта.

Экспериментальная часть

Реакция дихлорида меди с дицианоаргентатом калия и этилендиамином. К раствору 34 мг (0,25 ммоль) хлорида меди(II) в 5 мл смеси этанол/вода (4:1 объемн.) прибавляли при перемешивании 0,030 мл (0,50 ммоль) этилендиамина и приливали раствор 100 мг (0,50 ммоль) дицианоаргентата калия в 5 мл воды. Медленным испарением растворителя получили 99 мг (79 %) темно-синих кристаллов комплекса [(H₂NCH₂CH₂NH₂)₂Cu(Ag(CN)₂)[Ag(CN)₂], синтез и строение которого было нами опубликовано в [11] и несколько примесных черных кристаллов [(H₂NCH₂CH₂NH₂)₂Cu(H₂O)₂][O₂CNHCH₂CH₂NHCO₂]·2H₂O (**1**). ИК-спектр (ν, см^{–1}): 3348, 3310, 3217, 3138, 2965, 2945, 2886, 1584 1472, 1432, 1321, 1277, 1146, 1115, 1088, 1043, 986, 976, 704, 637, 627, 525, 474.

ИК-спектр комплекса **1** записывали на ИК-спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетках KBr в области 4000–400 см^{–1}.

Рентгеноструктурный анализ комплекса **1** проводили на автоматическом дифрактометре Rigaku XtaLab при 100,15 К. Первичные фрагменты структур найдены методом двойного пространства в программных комплексах *SHELX* [12], *ShelXle* [13]. Параметры остальных атомов, включая атомы водорода, определены по разностному синтезу электронной плотности и уточнены по |F|² методом наименьших квадратов. Положения водородных атомов уточнялись в основном цикле метода наименьших квадратов в изотропном приближении. Кристаллографические данные и результаты уточнения структуры **1** приведены в табл. 1. Значения основных длин связей и валентных углов приведены в табл. 2.

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры 1

Параметр	Значение
Стехиометрическая формула	$C_8H_{30}N_6O_8Cu$
T , К	100,15
M	401,92
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	$I2/a$
a , Å	10,1348(2)
b , Å	9,5983(2)
c , Å	17,7734(4)
α , град	90,00
β , град	97,879(2)
γ , град	90,00
V , Å ³	1712,62(6)
Z	4
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1,559
μ , мм ⁻¹	2,261
$F(000)$	852,0
Размер кристалла, мм	$0,5 \times 0,49 \times 0,11$
Диапазон сбора данных по 2θ , град	10,04–140
Диапазон индексов	$-12 \leq h \leq 12, -11 \leq k \leq 11, -21 \leq l \leq 20$
Число измеренных рефлексов	6665
Число независимых рефлексов	1625
R_{int}	0,0168
$GOOF$	1,073
Число параметров уточнения	116
R -факторы по $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,0229, wR_2 = 0,0661$
R -факторы по всем рефлексам	$R_1 = 0,0234, wR_2 = 0,0665$
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å ³	0,38/–0,38

Таблица 2

Длины связей и валентные углы в структуре 1

Связь	d , Å	Угол	ω , град.
Cu(1)–N(1 ¹)	1,9997(12)	N(1)Cu(1)N(1 ¹)	180,0
Cu(1)–N(1)	1,9997(12)	N(2 ¹)Cu(1)N(1 ¹)	85,30(5)
Cu(1)–N(2)	2,0340(11)	N(2)Cu(1)N(1 ¹)	94,70(5)
Cu(1)–N(2 ¹)	2,0341(11)	N(2 ¹)Cu(1)N(1)	94,71(5)
Cu(1)–O(3)	2,5356(11)	N(2)Cu(1)N(1)	85,29(5)
C(3)–C(3 ²)	1,530(3)	N(2 ¹)Cu(1)N(2)	180,0
C(3)–N(3)	1,4463(18)	O(3)Cu(1)N(1)	85,46(4)
O(1)–C(4)	1,2716(17)	O(3)Cu(1)N(2)	92,44(4)
N(3)–C(4)	1,3572(18)	O(3)Cu(1)O(3 ¹)	180,0
N(1)–C(1)	1,4751(18)	N(3)C(3)C(3 ²)	114,93(9)
N(2)–C(2)	1,4790(17)	C(4)N(3)C(3)	124,89(12)
O(2)–C(4)	1,2760(17)	C(1)N(1)Cu(1)	108,18(8)
C(1)–C(2)	1,5185(19)	C(2)N(2)Cu(1)	107,87(8)

Преобразования симметрии: ¹ 1/2–x, –1/2–y, 1/2–z; ² 3/2–x, +y, 1–z

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов соединения **1** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2361514; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

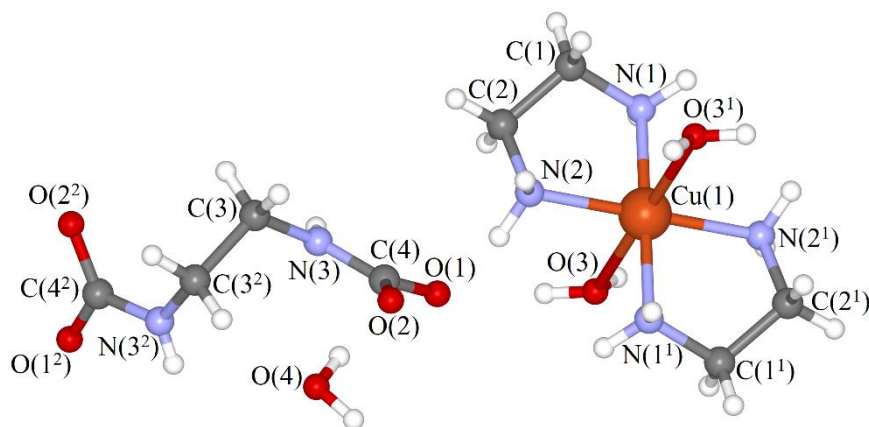
Обсуждение результатов

К настоящему времени известно множество комплексных соединений меди: от аддуктов ди-галогенидов меди с органическими растворителями, как, например CuBr₂(DMSO)₃ [14], до ионных медьсодержащих комплексов с бидентатными аминокислотными лигандами такими как этилендиамин [Cu(H₂NCH₂CH₂NH₂)₂(Ag(CN)₂)] [Ag(CN)₂] [11].

В работе [15] показано, что взаимодействие комплекса меди K[Cu(прох)(Нрох)] (H₂прох = 2-(гидроксиимино)пропанамид) с этилендиамином и формальдегидом в присутствии водного раствора КОН и атмосферного углекислого газа приводит к получению дигидрата этилендиамин-*N,N'*-дикарбоксилата диаква-*бис*(этилендиамин)меди(II) [(H₂NCH₂CH₂NH₂)₂Cu(H₂O)₂]-[O₂CNHCH₂CH₂NHCO₂]₂·2H₂O, т. е. имело место преобразование этилендиаминовых лигандов при контакте с углекислым газом воздуха в этилендиамин-*N,N'*-дикарбоксилат-анионы. В литературе известны и другие реакции преобразования лигандов, приводящие к неожиданным результатам [16].

Кристаллическую модификацию (пр. группа *I2/a* против *C/2c* в работе [15]) комплекса [(H₂NCH₂CH₂NH₂)₂Cu(H₂O)₂][O₂CNHCH₂CH₂NHCO₂]₂·2H₂O (**1**) мы обнаружили в продуктах реакции дихлорида меди с этилендиамином и дицианоаргентатом калия, проводимую в спиртово-водном растворе. Кристаллы **1** были охарактеризованы методом РСА. Уточнение структуры проведено до *R* = 2,3 %, что точнее, чем в работе [15] (*R* = 2,5 %), в которой комплекс получали из K[Cu(прох)(Нрох)], приготовленный согласно [17], параформальдегида и этилендиамина в метаноле.

Показано, что центросимметричные комплексные катионы в **1** состоят из двух хелатных молекул этилендиамина, координирующих центральный атом в экваториальной плоскости, и двух молекул воды, занимающих апикальные положения сильно вытянутых октаэдров (расстояния Cu...OH₂ составляют 2,536(8) Å, что значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов-партнеров – 2,92 Å [18]) (см. рисунок).



Строение комплекса **1**

В структуре катиона **1** длинные аксиальные контакты Cu...O 2,5356(11) Å фактически совпадают с теми, которые обнаружены в других структурах, содержащих такой же центросимметричный катион (2,580 Å [16] и 2,572 Å [19]). Пятичленные хелатные кольца в катионах почти плоские. Расстояния Cu–N в катионе комплекса составляют 2,0346(11) и 2,0006(12) Å, что является нормой для связей Cu–N_{амин}. Углы CuNC равны 85,34(5)° и 94,66(5)°. Аналогичные геометрические параметры координационной сферы были зарегистрированы для других солей диаква-*бис*(этилендиамин)меди(II) [16, 17, 19–21]. Элементы структуры соединены друг с другом в кристаллической упаковке посредством протяженных систем водородных связей, где протоны, принадлежащие молекулам воды и амино-группам и метиленовым группам, выступают в качестве доноров. Параметры водородных связей приведены в табл. 3.

Таблица 3

Параметры водородных связей в структуре 1

$D-H\cdots A$	$H\cdots A, \text{Å}$	$D\cdots A, \text{Å}$	$D-H\cdots A, \text{град}$
$O(3)-H(3C)\cdots O(1)$	1,86	2,73	176,94
$O(3)-H(3D)\cdots O(2)$	2,48	3,35	178,08
$O(4)-H(4A)\cdots O(2)$	1,88	2,74	176,35
$O(4)-H(4B)\cdots O(2)$	1,88	2,75	174,34
$N(1)-H(1A)\cdots O(4)$	2,00	2,92	175,79
$N(1)-H(1B)\cdots O(1)$	2,08	2,95	158,78
$N(2)-H(2A)\cdots O(2)$	2,27	3,13	154,24
$N(2)-H(2B)\cdots O(4)$	2,04	2,93	162,42
$N(3)-H(3)\cdots O(1)$	2,19	2,95	171(2)
$C(3)-H(3A)\cdots O(4)$	2,63	3,59	163,08

В центросимметричном анионе этилендиамин- N,N' -дикарбоновой кислоты комплекса **1** (центр инверсии – середина связи $C(3)-C(3^2)$) расстояния $C-O$ карбоксильных групп составляют 1,2769(17) и 1,2718(16) Å соответственно, угол OCO равен $123,57(12)^\circ$. Такие значения геометрических параметров типичны для свободных депротонированных карбоксильных групп. Угловая геометрия вокруг атомов азота в анионах приближается к тригонально-плоской. Расстояния связей $N-C_{\text{карбоксил}}$ (1,4473(17) Å) указывают на их частично двойную связь, что связано с участием атома азота в делокализации электронной плотности от связей $C-O$, что характерно для амидов. Торсионный угол связи $N(1)C(1)C(2)N(2)$ составляет $52,73(14)^\circ$, что близко к значениям, приведенным для N -(2-аммонийэтил)карбамата [22].

В ИК-спектре соединения **1** наблюдается полосы поглощения валентных колебаний карбонильных групп при 1584 и 1432 см^{-1} [23]. Набор полос средней интенсивности при 3348, 3310, 3217 и 3138 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям связей $O-H$ и $N-H$, однако более точное соотношение затруднительно ввиду их относительно близкого расположения [24]. В области около 3000 см^{-1} наблюдаются малоинтенсивные полосы колебаний $C-H$; интенсивная полоса колебаний $C-N$ проявляется при 1043 см^{-1} . Положения полос ИК-спектра близки к тем, которые были указаны для динамической соли этилендиамин- N,N' -дикарбоновой кислоты [25], а также комплекса **1**, полученного в работе [15].

Выводы

Побочным продуктом реакции дихлорида меди с этилендиамином и дицианоаргентатом калия в спиртово-водном растворе является гидрат ионного комплекса меди $[(H_2NCH_2CH_2NH_2)_2Cu(H_2O)_2][O_2CNHCH_2CH_2NHCO_2]\cdot 2H_2O$ (**1**), строение которого подтверждено методом рентгеноструктурного анализа.

Список источников

1. Volkamer K., Wagner U. // Proceedings of "Fertilizer '83" 7th International Conference. 1983. P. 139.
2. Caplow M. // J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 90, No. 24. P. 6795. DOI: 10.1021/ja01026a041
3. Katchalski E., Berliner-Klibanski C., Berger A. // J. Am. Chem. Soc. 1951. V. 73, No. 4. P. 1829. DOI: 10.1021/ja01148a124
4. Hoewe B.D., Malone L.J., Manley R.M. // Inorg. Chem. 1971. V. 10, No. 5. P. 930. DOI: 10.1021/ic50099a014
5. Gaines G.L. // J. Org. Chem. 1985. V. 50, No. 3. P. 410. DOI: 10.1021/jo00203a033
6. Leal O., Bolivar C., Ovalles C. et al. // Inorg. Chim. Acta. 1995. V. 240, No. 1–2. P. 183. DOI: 10.1016/0020-1693(95)04534-1
7. Васильева О.Ю., Коккозай В.Н., Симонов Ю.А. // Журн. неорг. химии. 1991. Т. 36. С. 3119.
8. Pavlenko V., Kokozay V., Babich O. // Z. Naturforsch. 1993. V. 48, No. 10. P. 1321. DOI: 10.1515/znb-1993-1003

9. Kozozay V.N., Sienkiewicz A.V. // Polyhedron. 1995. V. 14, No. 12. P. 1547. DOI: 10.1016/0277-5387(94)00443-I
10. Fritsky I.O. and Soukhan V.V., International Symposium on Molecular Reaction Mechanisms revolving Transition Metals: Experimental and Theoretical Aspects. Book of Abstracts. 1994. P. 163.
11. Пашин Д.Р., Шевченко Д.П., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2024. Т. 50, № 7. С. 460. DOI: 10.1134/S1070328423601589
12. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. Sect. A. 2015. V. 71. P. 3. DOI: 10.1107/S2053273314026370
13. Hübschle C.B., Sheldrick G.M., Dittrich B. // J. Appl. Cryst. 2011. V. 44. P. 1281. DOI: 10.1107/S0021889811043202
14. Сенчуринов В.С., Шевченко Д.П., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2019. Т. 11. № 4. С. 42. DOI: 10.14529/chem190405
15. Kovbasyuk L.A., Fritsky I.O., Kozozay V.N. et al. // Polyhedron. 1997. V. 16, No. 10. P. 1723. DOI: 10.1016/S0277-5387(96)00463-9
16. Фридкин А.Я., Дятлова Н.М., Трунов В.К. и др. // Коорд. химия. 1981. Т. 7. С. 1638.
17. Симонов Ю.А., Кравцов В.Х., Фрицкий И.О. и др. // Коорд. химия. 1995. Т. 21. С. 407.
18. Бацанов С.С. // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36, № 12. С. 3015. EDN: ZSYPJG
19. Emsley J., Arif M., Bates P.A. et al. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1988. No. 20. P. 1387. DOI: 10.1039/C39880001387
20. Gomez-Romero P., Jameson G.B., Borrás-Almenar J.J. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1988. No. 11. P. 2747. DOI: 10.1039/DT9880002747
21. Shakibaie-Moghadam M., Timper U., Heller G. // Z. Naturforsch. 1994. Bd. 49. S. 627. DOI: 10.1515/znb-1994-0509
22. Garbaskas M.F., Goehner R.P., Davis A.M. // Acta Cryst. 1983. V. C39. P. 1684. DOI: 10.1107/S0108270183009749
23. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ, 2012. 54 с.
24. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффельтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных: пер. с англ. Б.Н. Тарасевича. М.: Мир, 2006. 440 с.
25. Севостьянова Н.И., Мартыненко К.И., Спицын В.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1972. Т. 21. С. 792.

Шарутин Владимир Викторович – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: sharutin50@mail.ru

Шевченко Дмитрий Павлович – аспирант, кафедра теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: Shepher56@gmail.com

Шарутина Ольга Константиновна – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: sharutinaok@susu.ru

Статья поступила в редакцию 31 марта 2026 г.

The article was submitted 31 March 2026.