

УДК 539.26:541.49:546.562+547.46

ХИМИЯГ. И. ДИМИТРОВА, академик АН МССР А. В. АБЛОВ, Г. А. КИОССЕ,  
Г. А. ПОПОВИЧ, Т. И. МАЛИНОВСКИЙ, И. Ф. БУРШТЕЙН

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА МАЛОНАТА МЕДИ



Исследования магнитной восприимчивости медных солей дикарбоновых кислот жирного ряда  $(\text{OOC}(\text{CH}_2)_n\text{COO})\text{Cu}$  показало, что соли кислот с  $n \geq 2$  обладают заниженными магнитными моментами ( $\mu_{\text{эф}}$  при комнатной температуре 1,2—1,4 м.Б.), в то время как малонат меди показывает нормальное значение  $\mu_{\text{эф}} = 1,7$  м.Б. (<sup>1</sup>). Были высказаны предположения о строении последнего. Одни авторы считают, что структура малоната меди построена из простых мономеров (<sup>2, 3</sup>), другие предполагают, что малонат меди построен из цепочечных комплексов (<sup>4</sup>).

В литературе описаны как безводный малонат меди (<sup>1</sup>), так и его различные гидраты  $\text{CuC}_3\text{H}_2\text{O}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  ( $m=1$  (<sup>5, 6</sup>);  $m=2$  (<sup>5</sup>);  $m=2,5$  (<sup>2</sup>);  $m=3$  (<sup>1, 7</sup>);  $m=4$  (<sup>8</sup>)).

В (<sup>1</sup>) приведены рентгенографические данные для тригидрата малоната меди  $\text{CuC}_3\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , который выделялся при упаривании раствора, полученного нейтрализацией малоновой кислоты карбонатом меди ( $\text{pH} \approx 7$ ). Бледно-голубые кристаллы в виде усеченных бипирамид принадлежат моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки  $a=10,62$ ;  $b=21,00$ ;  $c=13,5$  Å;  $\beta=111^\circ$ ;  $P2_1/n$ ,  $Z=16$ .

С целью выяснения особенностей строения малоната меди мы провели рентгеноструктурное исследование. Для приготовления соли смешивали равные объемы 1 М растворов кислого малоната калия  $\text{KHC}_3\text{H}_2\text{O}_4$  и хлорида меди(II). Из раствора, показывающего при 20°С  $\text{pH} \approx 2$ , постепенно выпали бледно-голубые кристаллы в виде удлиненных пластинок, принадлежащие триклинной сингонии.

Найдено %: Cu 26,56; C 15,45; H 4,14  
Cu(C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)·4H<sub>2</sub>O. Вычислено %: Cu 26,75; C 15,17; H 4,24

Параметры элементарной ячейки определены из рентгенограмм вращения вокруг трех выбранных направлений (удлинение пластинок параллельно оси  $a$ ) и гониометрических разверток нулевых слоевых линий:  $a=7,68$ ;  $b=10,16$ ;  $c=5,32$  Å;  $\alpha=100,0^\circ$ ;  $\beta=93,7^\circ$ ;  $\gamma=105,6^\circ$ ;  $\rho_{\text{крист}}=1,91$ ; для двух формульных единиц указанного состава  $\rho_{\text{рент}}=1,94$  г/см<sup>3</sup>.

В процессе определения структуры тетрагидрата малоната меди, нам стало известно, что Шарбонье и Арно (<sup>8</sup>), используя несколько иной метод синтеза, также выделили соль с 4H<sub>2</sub>O. Авторы приводят значения параметров элементарной ячейки (порошкограмма, камера Гинье), близкие к полученным нами:  $a=7,630$ ;  $b=10,327$ ;  $c=5,285$  Å;  $\alpha=103^\circ 14'$ ,  $\beta=99^\circ 06'$ ,  $\gamma=108^\circ 54'$ . Учитывая более высокую точность определения параметров элементарной ячейки (<sup>8</sup>), в дальнейшей работе мы использовали данные этих авторов.

Расшифровка структуры была начата в рамках пространственной группы P1. Использовались интенсивности 966 независимых ненулевых отражений, полученных из разверток слоевых линий  $hk0-hk4$  (рентгенгонометр по Вейсенбергу,  $\lambda\text{CuK}\alpha$ , кратные съемки). Интенсивности оценивали визуально по маркам почернений. Учет поляризационного и кинематического факторов, а также поправок на растяжение (сжатие) пятен выполнен по программе «Рентген-4» (<sup>9, 10</sup>).

Сильно выраженный подпериод  $b'=b/2$ , фиксируемый по ослаблению отражений  $hkl$  с нечетным  $k$ , указывал на возможное размещение атомов меди в частных положениях ( $\bar{1}$ ):  $(0, 0, 0)$  и  $(0, \frac{1}{2}, 0)$ . Использование стандартного метода «тяжелого атома» существенно затруднялось тем обстоятельством, что как проекция Патерсона  $P(u, v)$ , так и ее трехмерное распределение  $P(u, v, w)$  отвечали субструктуре с  $b'=b/2$ , за исключением очень слабых флуктуаций фона, нарушающих такое «укорочение»

Таблица 1

Относительные координаты атомов тетрагидрата малоната меди

АТОМ	$x$	$y$	$z$	АТОМ	$x$	$y$	$z$
Cu <sub>1</sub>	0	0	0	O <sub>8</sub>	-0,097	0,143	0,184
Cu <sub>2</sub>	0	0,5	0	O <sub>7</sub>	0,103	0,135	-0,219
O <sub>1</sub>	0,210	0,541	-0,196	O <sub>6</sub>	0,271	0,103	0,319
O <sub>2</sub>	0,489	0,640	-0,266	C <sub>1</sub>	0,363	0,614	-0,135
O <sub>3</sub>	0,099	0,677	0,243	C <sub>2</sub>	0,417	0,706	0,144
O <sub>4</sub>	0,326	0,860	0,454	C <sub>3</sub>	0,271	0,746	0,279
O <sub>5</sub>	0,156	0,392	0,295				

ячейки. В распределении электронной плотности, вычисленной со всеми положительными знаками у  $|F(hkl)|$ , что равносильно заданию одного атома меди в  $(0, 0, 0)$ , кроме суперструктурных пар пиков, повторяющихся строго через полтрансляции по  $y$ , было выделено несколько пар пиков, нарушающих такую псевдосимметрию. Задание одного атома меди и трех легких атомов в положениях, отвечающих большим весам пиков в асимметричных парах, не позволило уверенно интерпретировать  $\rho(xyz)$ .

Успех был достигнут заданием двух атомов меди Cu<sub>1</sub>(0, 0, 0) и Cu<sub>2</sub>(0,  $\frac{1}{2}$ , 0) лишь одного из «проявляющихся» пиков. Хотя в распределении электронной плотности заданный легкий атом имел ненормально высокий вес ( $\sim \frac{1}{2}$  Cu), однако здесь при  $R=45\%$  удалось локализовать еще семь (из одиннадцати) легких атомов. В  $\rho(xyz)$ , вычисленной с учетом вкладов двух тяжелых атомов меди и восьми легких атомов ( $R=30,5\%$ ), уже уверенно фиксировались все атомы структуры, а паразитные (суперструктурные) пики практически не выделялись на общем фоне распределения.

Уточнение координат атомов в изотропном приближении (м.н.к., «Рентген-4») после трех циклов привело к  $R=17,9\%$ . Позиционные параметры атомов, полученные на этом этапе уточнения, приведены в табл. 1.

Кристаллическая структура соединения с брутто-формулой  $[\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_2$  построена из островных комплексов двух различных типов (рис. 1). В комплексе первого типа — дималонатокупрата — атом меди окружен двумя остатками малоновой кислоты, которые образуют два сильно деформированных шестичленных цикла. Участвующие в координации меди атомы кислорода O<sub>1</sub> и O<sub>3</sub> карбоксильных групп двух связанных центром инверсии малонат-ионов, образуют почти правильный «базисный» (или экваториальный) квадрат ( $\text{Cu}-\text{O}_1=1,97$ ;  $\text{Cu}-\text{O}_3=1,96$  Å,  $\angle \text{O}_1\text{CuO}_3=91,2^\circ$ ,  $\angle \text{O}_1\text{CuO}_3'=88,8^\circ$ ). Пятую и шестую координацию меди занимают две молекулы воды ( $\text{Cu}-\text{O}_5=2,48$  Å;  $\angle \text{O}_5\text{CuO}_1=92,7^\circ$ ;  $\text{O}_5\text{CuO}_3=87,7^\circ$ ). Анион дималонаткупрата весьма похож на анионный комплекс в обеих формах дималонаткупрата калия, описанных нами ранее (<sup>11</sup>). В комплексе второго типа атом меди координирует шесть молекул воды, расположенных в вершинах квадратной бипирамиды:  $\text{Cu}-\text{O}_6=1,95$ ;  $\text{Cu}-\text{O}_7=2,00$ ;  $\text{Cu}-\text{O}_8=2,47$  Å;  $\angle \text{O}_6\text{CuO}_7=87,1^\circ$ ;  $\angle \text{O}_8\text{CuO}_6=92,9^\circ$ ;  $\angle \text{O}_8\text{CuO}_7=90,0^\circ$ .

Угол между плоскостями, проведенными через половины малонат-иона O<sub>1</sub>O<sub>2</sub>C<sub>1</sub>C<sub>2</sub> и O<sub>3</sub>O<sub>4</sub>C<sub>3</sub>C<sub>4</sub>, равен  $18,5^\circ$ ; в свою очередь каждая из этих половин образует с базисной плоскостью CuO<sub>1</sub>O<sub>3</sub>O<sub>1'</sub>O<sub>3'</sub> углы  $13,8^\circ$  и  $17,9^\circ$

соответственно. Межатомные расстояния и углы в малонат-ионе в пределах ошибок эксперимента хорошо согласуются с данными для малоновой кислоты (<sup>12</sup>).

В целом тетрагидрат малоната меди представляет собой соединение, построенное из катионов  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  и анионов  $[\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ . Расстояния  $\text{O}-\text{O}' \leq 3,0 \text{ \AA}$ , фиксированные на данном этапе уточнения, можно рассматривать как возможные водородные связи, обусловленные

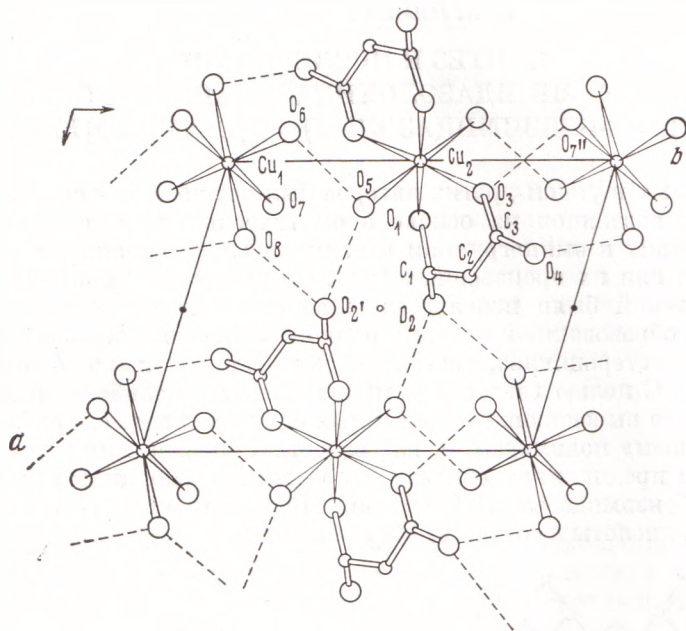


Рис. 1. Проекция структуры тетрагидрата малоната меди вдоль оси  $c$

большим числом атомов кислорода в структуре (некоторые показаны на рис. 1 пунктиром). Эти водородные связи образуют столбики катионов  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  и анионов  $[\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ , параллельные оси  $z$ , и увязывают их в слои, параллельные  $(yz)$ . Слои, в свою очередь, скрепляются водородными связями, образуемыми атомом  $\text{O}_2$  карбоксильной группы малонат-иона с «вершинными» молекулами воды анионного и катионного комплексов из соседнего слоя.

Институт прикладной физики  
Академии наук МССР

Институт химии  
Академии наук МССР  
Кишинев

Поступило  
21 I 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> O. Asai, M. Kishita, M. Kubo, J. Phys. Chem., v. 63, 96 (1959). <sup>2</sup> L. Dubicki, C. M. Harris et al., Inorg. Chem., v. 5, 93 (1966). <sup>3</sup> B. N. Figgis, D. J. Martin, Inorg. Chem., v. 5, 100 (1966). <sup>4</sup> B. H. O'Connor, E. N. Maslen, Acta crystallogr., v. 20, 824 (1966). <sup>5</sup> J. Ploquin, Bull. Soc. chim. France, 1951, 757. <sup>6</sup> H. T. S. Briton, E. D. Jarret, J. Chem. Soc., 1935, 168. <sup>7</sup> R. Rojan, J. Chem. Phys., v. 37, 460 (1962). <sup>8</sup> F. Charbonnier, Y. Arnaud, C. R., Ser. C. v. 275, 203 (1972). <sup>9</sup> Б. Л. Тарнопольский, В. И. Андрианов, ЖСХ, т. 4, 433 (1963). <sup>10</sup> Б. Л. Тарнопольский, ЖСХ, т. 4, 892 (1963). <sup>11</sup> Г. А. Куоссе, Г. И. Димитрова и др., XV Международн. конфер. по координационной химии, тез. докл., М., 1973, стр. 23. <sup>12</sup> J. A. Goedkoop, C. H. MacGillavry Acta crystallogr., v. 10, 125 (1957).