

УДК 539.26:541.49:546.562+547.46

ХИМИЯ

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

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА МАЛОНАТА МЕДИ
 $\text{CH}_2(\text{COO})_2\text{Cu} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

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 ($\mu_{\text{эфф}}$ при комнатной температуре 1,2—1,4 м.Б.), в то время как малонат меди показывает нормальное значение $\mu_{\text{эфф}} = 1,7$ м.Б. (¹). Были высказаны предположения о строении последнего. Одни авторы считают, что структура малоната меди построена из простых мономеров (², ³), другие предполагают, что малонат меди построен из цепочечных комплексов (⁴).

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

В (¹) 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 малновой 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 M растворов кислого малоната калия $\text{KHC}_3\text{H}_2\text{O}_4$ и хлорида меди(II). Из раствора, показывающего при 20°C $\text{pH} \approx 2$, постепенно выпадали бледно-голубые кристаллы в виде удлиненных пластинок, принадлежащие триклинической сингонии.

Найдено %: Cu 26,56; C 15,45; H 4,14
 $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. 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; $\alpha=100,0^\circ$; $\beta=93,7^\circ$; $\gamma=105,6^\circ$; $\rho_{\text{рикк}}=1,91$; для двух формульных единиц указанного состава $\rho_{\text{рент}}=1,94$ г/см³.

В процессе определения структуры тетрагидрата малоната меди, нам стало известно, что Шарбонье и Арно (⁸), используя иной метод синтеза, также выделили соль с $4\text{H}_2\text{O}$. Авторы приводят значения параметров элементарной ячейки (порошковая, 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 (⁸), в дальнейшей работе мы использовали данные этих авторов.

Расшифровка структуры была начата в рамках пространственной группы $P\bar{1}$. Использовались интенсивности 966 независимых ненулевых отражений, полученных из разверток слоевых линий $hk0-hk4$ (рентгеногониометр по Вейсенбергу, $\lambda\text{Cu}K_\alpha$, кратные съемки). Интенсивности оценивали визуально по маркам почернений. Учет поляризационного и кинематического факторов, а также поправок на растяжение (сжатие) пятым выполнен по программе «Рентген-4» (⁹, ¹⁰).

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

ячейки. В распределении электронной плотности, вычисленной со всеми положительными знаками у $|F(hkl)|$, что равнозначно 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 большими весами пиков в асимметрических парах, не позволило уверенно интерпретировать $\rho(xyz)$.

Успех был достигнут заданием двух атомов меди Cu₁(0, 0, 0) и Cu₂(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 — дималонаткупрата — атом меди окружен двумя остатками малоновой кислоты, которые образуют два сильно деформированных шестичленных цикла. Участвующие в координации меди атомы кислорода O₁ и O₃ 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, $\angle \text{O}_1\text{CuO}_3=91,2^\circ$, $\angle \text{O}_3\text{CuO}_1=88,8^\circ$). Пятую и шестую координацию меди занимают две молекулы воды ($\text{Cu}-\text{O}_5=2,48$ Å; $\angle \text{O}_5\text{CuO}_1=92,7^\circ$; $\angle \text{O}_5\text{CuO}_3=-87,7^\circ$). Анион дималонаткупрата весьма похож на анионный комплекс в обеих формах дималонаткупрата калия, описанных нами ранее (11). 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 O₁O₂C₁C₂ и O₃O₄C₂C₃, равен 18,5°; в свою очередь каждая из этих половин образует с базисной плоскостью CuO₁O₃O_{1'}O_{3'} углы 13,8° и 17,9°

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

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

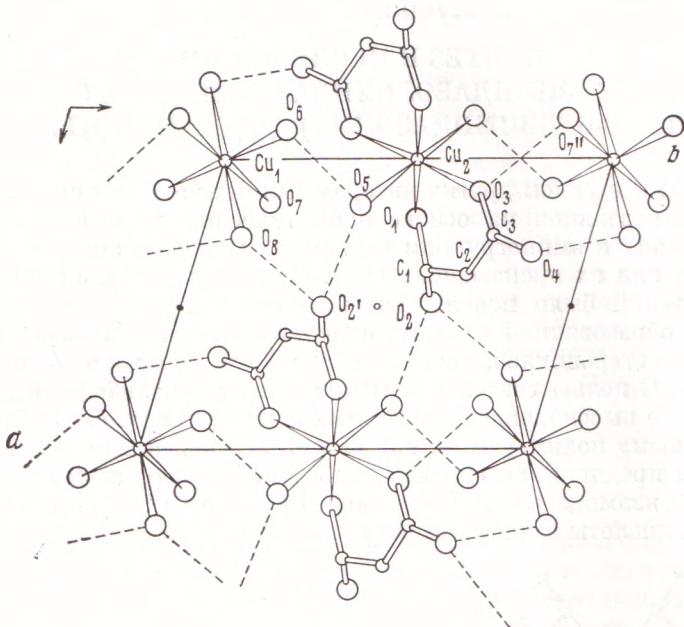


Рис. 1. Проекция структуры тетрагидрата малоната меди вдоль оси *c*

большим числом атомов кислорода в структуре (некоторые показаны на рис. 1 пунктиром). Эти водородные связи образуют столбки 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 O_2 карбоксильной группы малонат-иона с «вершинными» молекулами воды анионного и катионного комплексов из соседнего слоя.

Институт прикладной физики
Академии наук МССР

Поступило
21 I 1974

Институт химии
Академии наук МССР
Кишинев

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

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