

УДК 548.736

ХИМИЯ

М. Д. МАЗУС, В. Н. БИЮШКИН, академик АН МССР А. В. АБЛОВ,
Т. И. МАЛИНОВСКИЙ, М. А. АБЛОВА, Т. И. САВУШКИНА

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
ДИАММИН-БИС-(СУКЦИНИМИДАТО)-МЕДИ(II)**

Диаммин-бис-(сукцинимидато)-медь(II), $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_2)_2$, была описана Л. А. Чугаевым в 1903 г. как медно-красное кристаллическое вещество ⁽¹⁾. Им были получены и другие соединения аналогичного состава, содержащие вместо аммиака органические амины. Объяснение своеобразной окраски этих соединений требует в первую очередь знания их строения. С этой целью было предпринято рентгеноструктурное исследование комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_2)_2]$, который выделялся при мед-

Таблица 1

Координаты базисных атомов и температурные параметры
(в скобках указаны стандартные отклонения)

АТОМЫ	x/a	y/b	z/c	B_j
Cu	0	0	0	1,9
N ₁	0,212(2)	0,082(2)	0,356(4)	3,0
N ₂	-0,132(1)	0,189(2)	-0,069(4)	2,7
C ₁	-0,286(3)	0,213(2)	0,049(5)	2,3
C ₂	-0,362(3)	0,352(2)	-0,064(5)	3,0
C ₃	-0,242(3)	0,401(2)	-0,276(5)	3,1
C ₄	-0,088(3)	0,289(2)	-0,233(5)	2,7
O ₁	-0,357(2)	0,131(1)	0,216(3)	3,8
O ₂	0,056(2)	0,301(1)	-0,356(4)	4,1

Таблица 2

Межатомные расстояния и валентные углы
(в скобках указаны стандартные отклонения)

Cu—N(1)	1,98(1) Å	C(4)—O(2)	1,26(3) Å
Cu—N(2)	2,07(1)	C(1)—C(2)	1,52(3)
N(2)—C(1)	1,37(3)	C(4)—C(3)	1,54(3)
N(2)—C(4)	1,32(3)	C(2)—C(3)	1,56(4)
C(1)—O(1)	1,28(3)		
N(1)—Cu—N(2)	91(1)°	C(2)—C(3)—C(4)	100(3)°
Cu—N(2)—C(1)	120(2)	C(3)—C(4)—N(2)	112(2)
N(2)—C(1)—O(1)	125(3)	C(3)—C(4)—O(2)	120(3)
O(1)—C(1)—C(2)	127(3)	O(2)—C(4)—N(2)	127(3)
N(2)—C(1)—C(2)	106(2)	C(4)—N(2)—Cu	125(2)
C(1)—C(2)—C(3)	107(2)	C(4)—N(2)—C(1)	114(3)

ленном охлаждении из раствора в горячем пропаноле с добавлением небольшого количества аммиака ⁽²⁾.

Необычайная легкость изменения кристаллов во время съемки представляла практическую трудность, вещество под воздействием влаги воздуха превращалось в порошок зеленого цвета. Для предотвращения разрушения кристаллы покрывали цапон-лаком.

Из анализа сводной стереографической проекции была зафиксирована триклинная сингония кристалла. Параметры элементарной ячейки были

определены как по рентгенограммам вращения в камере РКВ-86 на медном излучении ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$), так и по рентгенгонометрическим разверткам, полученным в камере КФОР-4. Усредненные значения параметров приведены ниже: $a=6,34\pm0,02$; $b=9,33\pm0,02$; $c=5,30\pm0,02 \text{ \AA}$; $\alpha=89^\circ\pm30'$; $\beta=198^\circ10'\pm30'$; $\gamma=102^\circ20'\pm30'$. Объем — $303 \text{ \AA}^3$; молекулярная масса 294; $\rho_{\text{выч}}=1,61 \text{ г/см}^3$; $Z=1$.

Экспериментальным материалом для рентгеноструктурного исследования послужили около 500 независимых, ненулевых отражений, полу-

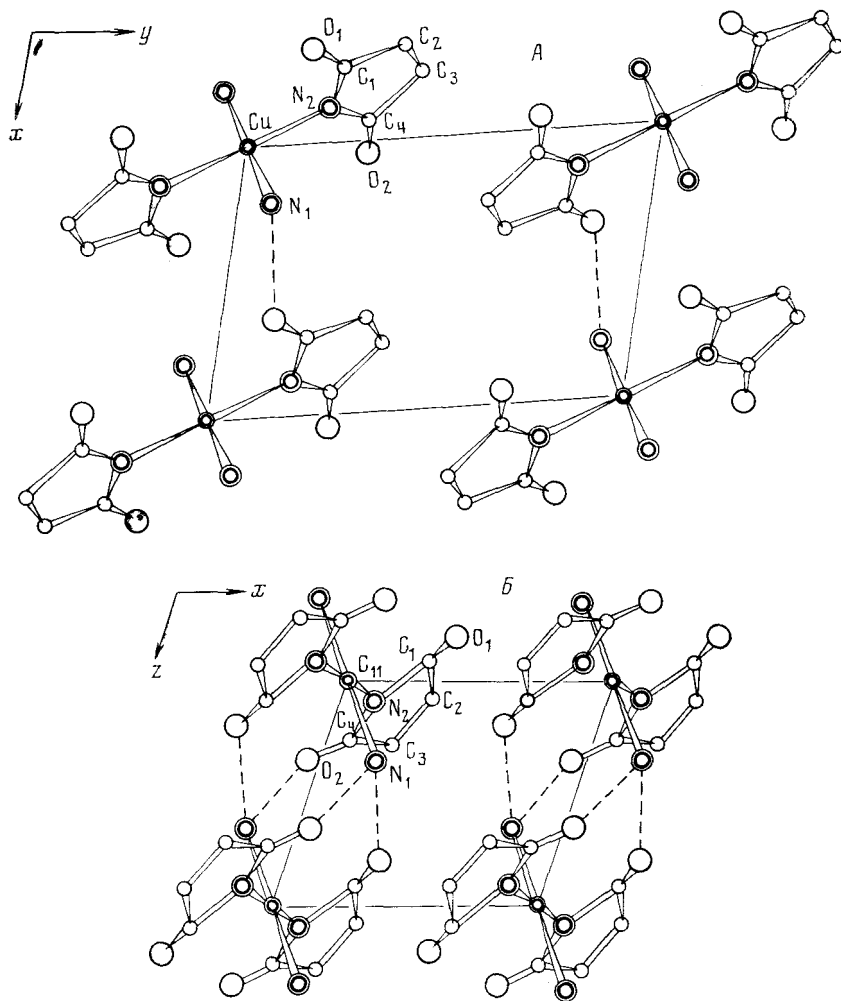


Рис. 1. Проекция структуры на плоскость xy (А) и на плоскость xz (Б)

ченных на развертках слоевых линий $hk0 - hk2$ и на боковой слоевой $0kl$, снятых в рентгенкамере КФОР-4 на медном излучении. Интенсивности пятен оценивались визуально по маркам почернения с шагом шкалы 2^μ . Массив приведен к единой шкале по боковой слоевой $0kl$. При пересчете интенсивностей в структурные амплитуды введены поправки на LP -фактор. Поправка на поглощение не учитывалась. На первом этапе расшифровки нельзя было отдать предпочтение одной из двух возможных пространственных групп $P1$ и $P\bar{1}$. В качестве рабочей была выбрана ацентричная группа $P1$.

Структура расшифрована методом тяжелого атома. Анализ распределения электронной плотности позволил перейти к группе $P\bar{1}$. Структура

уточнена м.н.к. в полноматричном приближении с изотропными тепловыми колебаниями до R -фактора 0,126. Координаты атомов приведены в табл. 1.

Структура состоит из нейтральных комплексов, рис. 1. Атом Cu координирует через атомы азота две молекулы аммиака и два сукцинимидных остатка. Расстояния $\text{Cu}-\text{N}_1=1,98$ и $\text{Cu}-\text{N}_2=2,07$ Å (табл. 2).

Поскольку атом Cu находится в центре симметрии, медь и четыре окружающих ее атома азота находятся в одной плоскости. Атомы кислорода молекул сукцинимида в координационную сферу не входят. Расстояние $\text{Cu}-\text{O}$ внутри комплекса равно 3,3 Å, а кислороды соседних комплексов отстоят от Cu на расстоянии больше 3,5 Å. Таким образом, координационное число металла равно 4.

Усредненная плоскость, проведенная через атомы сукцинимидного остатка, который не является строго плоским, составляет с плоскостью атомов ближайшего окружения меди угол в $72,5^\circ$. Две половины этого остатка $\text{N}_2\text{C}_4\text{C}_2\text{O}_4$ и $\text{N}_2\text{C}_3\text{C}_4\text{O}_2$ определяют плоскости, нормали к которым пересекаются под углом $6,5^\circ$. Отклонение атомов от определяемых ими плоскостей не превышают 0,015 в первом и 0,003 Å во втором случае.

Связи при атоме N_2 сукцинимидного остатка практически лежат в одной плоскости, хотя атом N_2 слегка выходит на 0,02 Å из плоскости, проведенной через атомы Cu, C_1 и C_4 .

Межатомные расстояния и валентные углы в комплексе приведены в табл. 2. Связи C_1-O_1 и C_4-O_2 имеют промежуточный полуторный характер (1,28 и 1,26 Å). Это расстояние увеличено по сравнению с длиной двойной связи (1,20 Å).

Полоса $\nu(\text{CO})$ в и.-к. спектре поглощения сукцинимида ν_s 1780 и ν_{as} 1703 cm^{-1} (исследовался моногидрат $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{N}+1\cdot\text{H}_2\text{O}$ в таблетках из KBr) смещена в нашем комплексе на 80–90 cm^{-1} в низкочастотную область (ν 1702 и 1612). Данные и.-к. спектров находятся в хорошем согласии с рентгеноструктурными исследованиями и позволяют сделать вывод о делокализации связей в системе $\text{O}_1-\text{C}_1-\text{N}_2-\text{C}_4-\text{O}_2$.

Комплексы образуют в системе слои, параллельные координатной плоскости xz . Внутри слоя комплексы связаны сильными водородными связями. В образовании этих связей участвуют три протона молекулы аммиака и кислороды сукцинимидного остатка. Расстояния $\text{N}_1-\text{O}_1^{(a)}=2,98$; $\text{N}_1-\text{O}_2^{(c)}=3,02$; $\text{N}_1-\text{O}_1^{j(c)}=3,05$ Å (верхним индексом снабжены атомы, трансляционно идентичные с базисными; штрихом обозначен атом, связанный с базисным центром инверсии). Слои связаны друг с другом вандер-ваальсовыми силами. Эта структурная особенность объясняет наличие плоскости спайности, параллельной координатной плоскости (010).

Институт прикладной физики
Институт химии
Академии наук МССР
Кишинев

Поступило
8 VII 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. А. Чугаев, ЖРФХО, т. 39, 1262 (1907). ² Л. А. Чугаев, Избр. тр., т. 1, М., Изд-во АН СССР, 1954, стр. 10.