

УДК 546.562;547.472

ХИМИЯ

Академик АН МССР А. В. АБЛОВ, Г. А. ПОПОВИЧ, Г. И. ДИМИТРОВА,  
Г. А. КИОССЕ, И. Ф. БУРШТЕЙН, Т. И. МАЛИНОВСКИЙ,  
Б. М. ЩЕДРИН

## СТРОЕНИЕ ТРЕХЪЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА МЕДИ(II) С ТАРТРОНАТ-ИОНОМ

Из водного раствора, содержащего  $\text{Cu}^{2+}$  и тартронат-ионы, выделяются в зависимости от pH различные соединения <sup>(1)</sup>. Так, при pH 7 образующиеся комплексы типа  $\text{MCu}(\text{C}_3\text{HO}_5) \cdot n \text{H}_2\text{O}$  (где М — щелочной металл или аммоний) обладают необычными магнитными свойствами. При комнатной температуре магнитный момент ионов меди (II) занижен,  $\mu = 1,48 \text{ мБ}$ , и спектры э.п.р. отсутствуют <sup>(2, 3)</sup>. Это обстоятельство позволяло предположить, что указанные соединения содержат полиядерные комплексы, в которых имеет место взаимодействие между ионами меди (II).

С целью определения строения этих соединений выполнено рентгеноструктурное исследование кристаллов рубидиевой соли  $\text{RbCu}(\text{C}_3\text{HO}_5) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Продолговатые призмы ярко-синей окраски принадлежат к моноклинной сингонии:  $a = 9,797 \pm 0,004 \text{ \AA}$ ,  $b = 25,950 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,556 \pm 0,003 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 94,22 \pm 0,05^\circ$ . Трехмерный набор интенсивностей рентгеновских отражений ( $\lambda \text{ Cu } K_\alpha$ ) получен на автоматическом дифрактометре «Синтекс Р1». Измеренная плотность (метод флотации)  $\rho_{\text{фл}} = 2,71 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$  хорошо согласуется с вычисленной ( $\rho_{\text{кр}} = 2,77 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ ) для  $Z = 12$  единиц указанного выше состава в элементарной ячейке. Из погасаний определяются пространственные группы  $P2/b = C_{2h}^4$ ,  $Pb = C_s^2$ . Выбор последней (ацентричной) группы сделан на основании анализа функции Патерсона. Структура определена методом тяжелого атома по <sup>(4)</sup>, уточнение координат атомов методом наименьших квадратов в изотропном полноматричном приближении дало  $R = 0,076$ .

Установлено строение тартронато-купрат аниона, который является трехъядерным комплексом  $[\text{Cu}_3(\text{C}_3\text{HO}_5)_3]^{3-}$ , имеющим тригонально-пирамидальную конфигурацию трехлепестковой чаши (рис. 1). В элементарной ячейке содержатся четыре таких аниона, катионы Rb и молекулы воды. Атомы меди в комплексе окружены четырьмя атомами кислорода, расположенными в вершинах почти правильных квадратов. Каждый атом меди координирует в цис-положении по два атома кислорода карбоксильных и по два атома кислорода гидроксильных групп от двух соседних кислотных остатков, средние расстояния  $\text{Cu}-\text{O}_{\text{карб}} = 1,93 \text{ \AA}$ ,  $\text{Cu}-\text{O}_{\text{гидр}} = 1,95 \text{ \AA}$ ; углы  $\text{O}_{\text{карб}}-\text{Cu}-\text{O}_{\text{карб}} = 91,3^\circ$ ,  $\text{O}_{\text{гидр}}-\text{Cu}-\text{O}_{\text{гидр}} = 99,3^\circ$ ,  $\text{O}_{\text{карб}}-\text{Cu}-\text{O}_{\text{гидр}} = 85,2^\circ$ . Базисные квадраты соседних ионов меди имеют общие вершины (в атомах  $\text{O}_{\text{гидр}}$ ) и образуют друг с другом угол  $157^\circ$ . Внутри чаши на ее оси расположен атом кислорода молекулы воды, занимающий общую (внутреннюю) аксиальную позицию трех атомов меди(II), среднее  $\text{Cu}-\text{O}_{\text{aq}} = 2,83 \text{ \AA}$ . Внешние аксиальные вершины вытянутых квадратных бипирамид атомов меди (II) заняты химически неэквивалентными атомами кислорода: у Cu(2) — молекулы воды, у Cu(1) и Cu(3) — «карбонильных» групп соседних комплексов. Расстояния  $\text{Cu}-\text{O}_{\text{апик}}$  равны соответственно 2,74, 3,11 и 2,71 Å.

Каждый тартронат-ион, являясь тетрадентатным лигандом, образует по два пятичленных цикла с соседними атомами меди (II), причем атомы кислорода спиртовых групп являются бидентатными мостиками. Плоско-

сти хелатных циклов слегка деформированы. Межатомные расстояния и углы в тартронат-ионах согласуются с подобными им в структуре тартроновой <sup>(5)</sup> и других  $\alpha$ -оксикислот и их солей <sup>(6-8)</sup>. Геометрия хелатов в комплексе подобна геометрии пятичленных циклов, образуемых другими  $\alpha$ -оксикислотами с металлом <sup>(8)</sup>, в которых последний координирует атомы кислорода карбоксильной и  $\alpha$ -гидроксильной группы. В описываемом соединении проявилась известная тенденция дикарбоновых  $\alpha$ -оксикислот к образованию полиядерных металло-комплексов (см. структуры двуйдерных комплексов тартратов сурьмы (III) <sup>(9)</sup>, ванадила <sup>(8)</sup>, меди <sup>(10)</sup>). Специфика же тартронат-иона, проявляется в том, что в нем

атом кислорода единственной спиртовой группы участвует одновременно в образовании циклов с двумя различными атомами металла.

Структура комплексного аниона делает понятным, почему при добавлении тартронат-иона  $\text{CH}(\text{OH})(\text{COO})_2^-$  к нейтральному раствору соли меди (II) освобождается точно один ион  $\text{H}^+$  на один атом меди <sup>(1)</sup>:



Рациональное название комплексного аниона: трис- $\mu_2$ - (тартронато - (3-) - три-медь) (II).

Собственная симметрия комплекса близка к  $C_{3v}=3_m$ ,

треугольники  $3\text{O}_{\text{гидр}}$  и  $3\text{Cu}(\text{II})$  почти правильные ( $\text{O}_{\text{гидр}}-\text{O}_{\text{гидр}}=2,96 \text{ \AA}$ ,  $\text{Cu}-\text{Cu}=3,37 \text{ \AA}$ ). Подобные «триады» ионов  $\text{Cu}(\text{II})$  встречаются еще в двух трехъядерных соединениях меди (II) <sup>(11, 12)</sup>. На основании магнитных свойств предполагается <sup>(13)</sup>, что и соединение меди (II) с  $\alpha$ -меркаптопропионовой кислотой имеет аналогичное строение. Из общего анализа магнитной восприимчивости таких систем, проведенного в работе <sup>(14)</sup>, следует, что для медных соединений, в которых имеются триады  $\text{Cu}(\text{II})$ , магнитный момент занижен и у них должны отсутствовать спектры э.п.р. как при комнатной температуре, так и при  $77^\circ \text{ K}$ . Для вычисления параметров изученного тартронато-купрата рубидия необходимы специальные исследования при низких температурах.

Авторы благодарят М. А. Панову за измерение плотности кристаллов. Авторы признательны акад. Н. В. Белову за любезно предоставленную возможность проведения эксперимента на автодифрактометре и М. А. Сионову за полезную дискуссию.

Институт прикладной физики и  
Институт химии  
Академии наук МССР  
Кишинев

Научно-исследовательский  
вычислительный центр  
Московского государственного университета  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
22 III 1976

- <sup>1</sup> Г. А. Попович, А. В. Аблов, ЖНХ, т. 12, 1552 (1967).
- <sup>2</sup> А. В. Аблов, Г. А. Попович, Е. В. Сунцов, ЖНХ, т. 9, 962 (1963).
- <sup>3</sup> Е. В. Сунцов, Г. А. Попович, Исследования по химии хелатных соединений, Кишинев, «Штиинца», 1971, стр. 49.
- <sup>4</sup> И. Ф. Буриштейн, Б. М. Щедрин, Т. И. Малиновский, Методы расшифровки атомной структуры кристаллов, Кишинев, «Штиинца», 1976, стр. 17.
- <sup>5</sup> В. Р. Van Eijck, J. A. Kanters, J. Kroon, Acta crystallogr., v. 19, 435 (1965).
- <sup>6</sup> J. A. Kanters, J. Kroon et al., Tetrahedron, v. 23, 4027 (1967).
- <sup>7</sup> Y. Okaya, N. R. Stemple, M. I. Kay, Acta crystallogr., v. 21, 237 (1966).
- <sup>8</sup> R. E. Tapscott, R. L. Belford, I. C. Paul, Coord. Chem. Rev., v. 4, 323 (1969).
- <sup>9</sup> а) Г. А. Куоско, Н. И. Головастиков, Н. В. Белов, ДАН, т. 155, 545 (1964); б) Г. А. Куоско, Н. И. Головастиков и др., ДАН, т. 177, 329 (1967).
- <sup>10</sup> J. G. Forrest, C. K. Prout, J. Chem. Soc., A, 1967, 1312.
- <sup>11</sup> R. Beckett, B. F. Hoskins, J. C. S. Dalton, v. 3, 291 (1972).
- <sup>12</sup> P. F. Ross, R. K. Murmann, E. O. Schlemper, Acta crystallogr., v. B30, 1120 (1974).
- <sup>13</sup> S. K. Srivastava, K. B. Pandeya, H. L. Nigam, Inorg. and Nucl. Chem. Lett., v. 11, (3), 195 (1975).
- <sup>14</sup> B. S. Tsukerblat, B. Ia. Kuyavskaya et al., Theoret. chem. acta, v. 38, 131 (1975).