

УДК 548.735.4

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ
MCl₂·2CONH₃ (M = Cu, Mn)**© 2010 А.Г. Штукенберг^{1,2*}, Л.А. Пьянкова², Ю.О. Пунин¹¹Санкт-Петербургский государственный университет²ЗАО "Научные приборы", Санкт-Петербург

Статья поступила 12 октября 2009 г.

Кристаллы MCl₂·2CONH₃ (M = Cu²⁺, Mn²⁺) синтезированы из низкотемпературных водно-формамидных растворов и исследованы методами кристаллооптики, монокристалльного рентгеноструктурного анализа и инфракрасной спектроскопии. Кристаллические структуры CuCl₂·2CONH₃ и MnCl₂·2CONH₃ были решены прямыми методами и уточнены в триклинной пространственной группе $P\bar{1}$, $R1 = 0,043$ и $0,038$ для 501 и 686 рефлексов с $F_0 > 4\sigma(F_0)$ соответственно. Параметры элементарной ячейки для солей Cu и Mn: $a = 3,705(1)$ и $3,685(1)$ Å, $b = 7,049(2)$ и $7,136(2)$ Å, $c = 7,375(2)$ и $7,779(2)$ Å, $\alpha = 113,57(3)$ и $117,17(2)^\circ$, $\beta = 96,17(3)$ и $95,35(2)^\circ$, $\gamma = 94,85(3)$ и $92,23(2)^\circ$ соответственно, $Z = 1$. В исследованных кристаллических структурах октаэдры MCl₄O₂ сопрягаются по ребрам Cl—Cl и образуют цепочки, идущие вдоль направления [100]. Это направление соответствует морфологическому удлинению полученных кристаллов и ориентации максимального показателя преломления. Инфракрасные ФТ спектры, полученные в диапазоне от 4000 до 300 см⁻¹, очень близки к спектру жидкого формамида, но обнаруживают лучшее разрешение полос поглощения.

Ключевые слова: синтаксия, формамид, монокристалльный рентгеноструктурный анализ, инфракрасная спектроскопия, комплексы Cu и Mn.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что переходные металлы (в частности, Cu и Mn) могут захватываться кристаллами хлорида аммония в больших количествах (до 7 вес.%) [1]. Такие аномально высокие количества примесей не могут войти в кристаллическую структуру хлорида аммония изоморфно. Вместо этого они образуют сложные синтаксические структуры, в которых основная фаза NH₄Cl образует частично когерентные (эпитаксиальное срастание плоских сеток имеет место в двух или даже только в одном измерении) срастания с самостоятельными микроскопически выделениями фаз (NH₄)₂MCl₄·2H₂O и/или MCl₂·2CONH₃ (M = Cu, Mn) [2, 3]. Поскольку процессы образования подобных сложных композитных кристаллов практически не изучены, нами проводятся систематические исследования механизмов их образования на примере кристаллов хлорида аммония с примесями переходных металлов [2, 3]. Для этого, однако, необходимо знание кристаллической структуры, оптических и спектроскопических характеристик участвующих фаз. Кристаллические структуры двойных солей (NH₄)₂MCl₄·2H₂O известны, в то время как кристаллические структуры металл-формамидных соединений MCl₂·2CONH₃ до настоящего времени расшифрованы не были. То же можно сказать и о кристаллооптических характеристиках. Поэтому основной целью данной работы является синтез монокристаллов MCl₂·2CONH₃ (M = Cu, Mn) и их исследование методами монокристалльного рентгеноструктур-

* E-mail: shtukenberg@mail.ru

ного анализа, кристаллооптики и инфракрасной спектроскопии. Получение детальной кристаллохимической информации для исследованных соединений также важно, так как в последние годы подобные металлоорганические соединения находят применение в качестве оптических, электронных, магнитных и пористых материалов, а также используются для синтеза наночастиц металлов, их сульфидов и оксидов [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллы $MCl_2 \cdot 2CONH_3$ ($M = Mn, Cu$) выращивали из пересыщенных водно-формамидных растворов, содержащих MCl_2 и NH_4Cl ($T = 20\text{ }^\circ\text{C}$) на дне чашек Петри без перемешивания в течение 3—4 дней. Массовое отношение вода:формамид было равно 1:1.

Показатели преломления измеряли на поляризационном микроскопе с помощью набора иммерсионных жидкостей с известными показателями преломления.

Массив монокристалльных дифракционных данных был получен при комнатной температуре ($20\text{ }^\circ\text{C}$) на монокристалльном рентгеновском дифрактометре STOE IPDS (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор), оборудованном системой Imaging Plate (табл. 1). Кристаллические структуры были расшифрованы прямыми методами и уточнены в centrosymmetric триклинной пространственной группе $P\bar{1}$ с помощью программного комплекса SHELX-97 [5]. Атомные координаты и температурные факторы уточняли для всех атомов, включая водород

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные и детали уточнения кристаллических структур
 $CuCl_2 \cdot 2CONH_3$ и $MnCl_2 \cdot 2CONH_3$

Соединение	$CuCl_2 \cdot 2CONH_3$	$MnCl_2 \cdot 2CONH_3$
Молекулярный вес	112,26	107,96
Цвет	Зеленый	Розовый
Показатель преломления		
n_γ (параллельно [100]), n_β , n_α	1,710, 1,638, 1,630	1,655, 1,645, 1,633
Пространственная группа	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$a, b, c, \text{ \AA}$	3,705(1), 7,049(2), 7,375(2)	3,685(1), 7,136(2), 7,779(2)
$\alpha, \beta, \gamma, \text{ град.}$	113,57(3), 96,17(3), 94,85(3)	117,17(2), 95,35(2), 92,23(2)
$V, \text{ \AA}^3$	173,83	180,42
Z	1	1
$d_x, \text{ г/см}^3$	2,145	1,987
$\mu, \text{ мм}^{-1}$	3,835	2,498
$F(000)$	111	107
Размер образца, мм	$0,2 \times 0,3 \times 0,12$	$0,24 \times 0,28 \times 0,05$
$\theta_{\min} - \theta_{\max}, \text{ град.}$	3,05 – 27,98	3,22 – 29,19
h, k, l	$-4 \leq h \leq 4, -9 \leq k \leq 9,$ $-9 \leq l \leq 9$	$-5 \leq h \leq 4, -9 \leq k \leq 9,$ $-10 \leq l \leq 8$
Число измер. / независ. отражений	1460 / 764	1670 / 878
Число отражений с $F_0 > 4\sigma(F_0)$	501	686
Количество уточняемых параметров	55	54
Добротность (GOOF)	0,860	1,065
Факторы несоответствия R_1 / wR_2 ($F_0 > 4\sigma(F_0)$)	0,0427 / 0,0564	0,0378 / 0,0917
R_1 / wR_2 (все рефлексы)	0,0858 / 0,0633	0,0536 / 0,0968
Остаточные экстремумы электронной плотности, $e/\text{ \AA}^3$	0,44 и -0,36	0,56 и -0,63

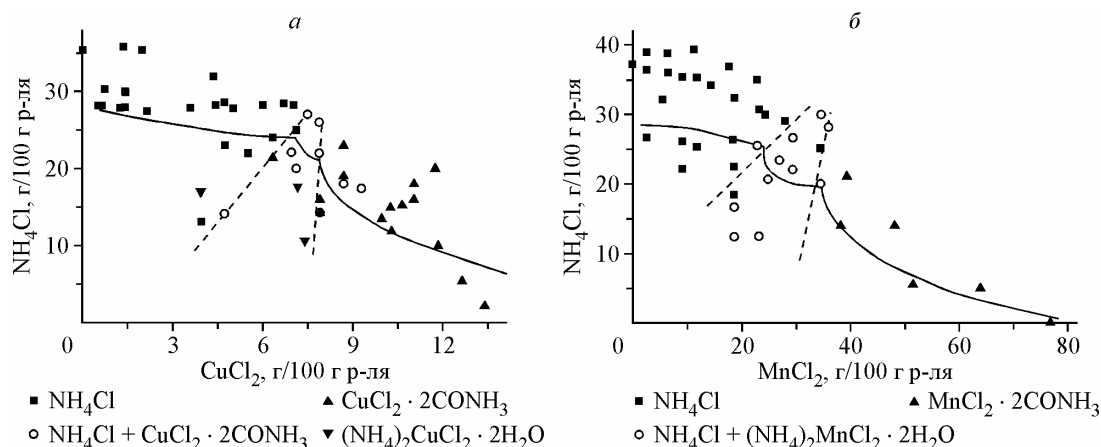


Рис. 1. Взаимоотношения между фазами в системе $NH_4Cl-MCl_2-H_2O-CONH_3$: $M = Cu$ (а), $M = Mn$ (б). Сплошные линии приблизительно отвечают изотерме $25\text{ }^\circ C$

(кроме температурного параметра для атома НЗ в кристаллической структуре $MnCl_2 \cdot 2CONH_3$), в стандартной форме, используемой программным комплексом SHELXL, использовали весовую схему, предлагаемую пакетом SHELXL. Температурные факторы уточняли в гармоническом анизотропном приближении для всех атомов, исключая водород. CIF файлы, содержащие полную информацию по исследованным структурам, были депонированы в CCDC под номерами 721556 и 721557, откуда могут быть свободно получены по запросу на интернет-сайте www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Инфракрасные FT спектры в диапазоне от 4000 до 300 см^{-1} были записаны с помощью спектрометра Bruker Vertex 70 FTIR при комнатной температуре. Измерения проводили на порошковой смеси 7 мг образца и 200 мг KBr, запрессованной в таблетки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В зависимости от соотношения концентраций NH_4Cl и MCl_2 в водно-формамидном растворе происходила кристаллизация различных фаз (рис. 1, см. также [4]). Для кристаллизации $MCl_2 \cdot 2CONH_3$ соединений необходимо высокое отношение концентрации MCl_2 к NH_4Cl . При более низких значениях этого отношения кристаллизуются двойные соли $(NH_4)_2MCl_4 \cdot 2H_2O$. Наконец, при низких концентрациях MCl_2 образуются только композитные кристаллы $NH_4Cl:M$.

Удлиненные кристаллы $CuCl_2 \cdot 2CONH_3$ и $MnCl_2 \cdot 2CONH_3$ (рис. 2) достигают $3-4\text{ мм}$ в длину и образуют сферолитоподобные агрегаты. Отношение длины к ширине полученных

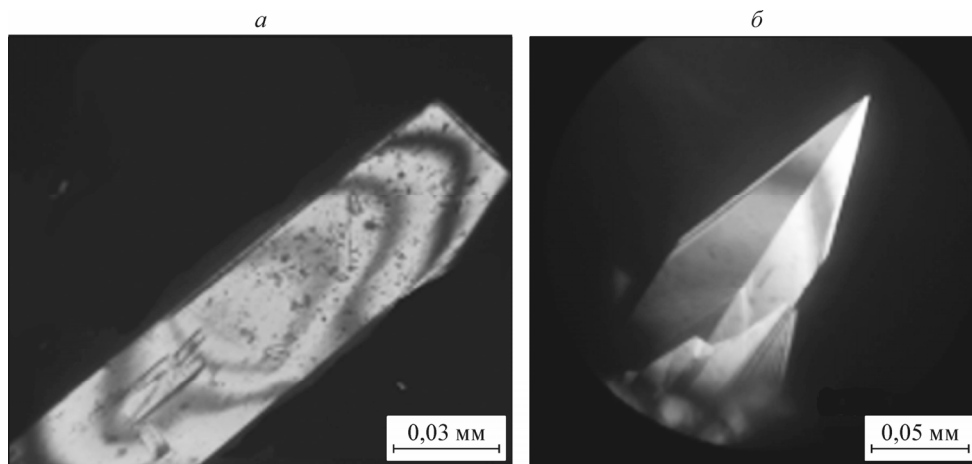


Рис. 2. Микрофотография монокристаллов $CuCl_2 \cdot 2CONH_3$ (а) и $MnCl_2 \cdot 2CONH_3$ (б)

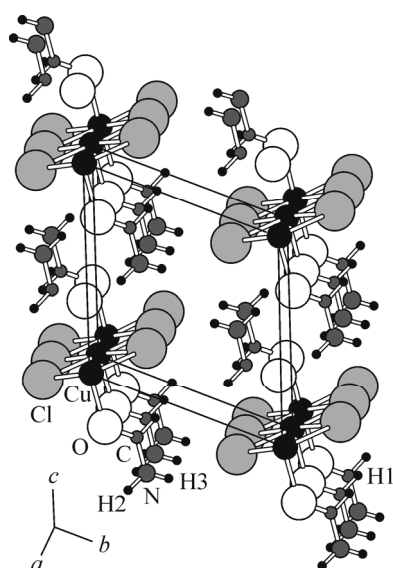


Рис. 3. Кристаллическая структура $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{CONH}_3$.

Видны цепочки октаэдров CuCl_4O_2 , расположенные вдоль оси a и связанные между собой через молекулы формамида

кристаллов увеличивается от 10 до 30 для фазы $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{CONH}_3$ и уменьшается от 10 до 4 для фазы $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{CONH}_3$ при увеличении отношения $\text{MCl}_2/(\text{MCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl})$ в растворе. По сравнению с кристаллами $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{CONH}_3$ кристаллы $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{CONH}_3$ более совершенны и обладают меньшей дефектностью.

Выращенные кристаллы характеризуются высокими показателями преломления (см. табл. 1) и высоким двупреломлением $n_\gamma - n_\alpha = 0,080$ и $0,022$ для фазы $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{CONH}_3$ и $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{CONH}_3$ соответственно. Наибольший показатель преломления n_γ соответствует морфологическому удлинению кристаллов и совпадает с направлением $[100]$ в кристалле. В плоскости (100) сечение кристаллов имеет примерно прямоугольную форму, причем наименьший показатель преломления n_α соответствует наибольшему размеру для фазы $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{CONH}_3$ и наименьшему для фазы $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{CONH}_3$.

Параметры элементарной ячейки кристаллов $\text{MCl}_2 \cdot 2\text{CONH}_3$ близки к параметрам элементарной ячейки хлорида аммония ($a_N = 3,878 \text{ \AA}$ [6]). Минимальное рассогласование параметров элементарной ячейки имеет место, если оси a и c кристаллов $\text{MCl}_2 \cdot 2\text{CONH}_3$ расположены параллельно направлениям $\langle 100 \rangle$ хлорида аммония. В этом случае несоответствие решеток вдоль оси a равно $(a_N - a)/a_N = 0,045$ и $0,050$ для фазы $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{CONH}_3$ и $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{CONH}_3$ соответственно. Вдоль оси c несоответствие решеток равно $(2a_N - c)/2a_N = 0,049$ и $-0,003$ для $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{CONH}_3$ и $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{CONH}_3$ соответственно. Эти величины достаточно невелики ($< 5\%$) и предполагают возможность возникновения синтаксических вростков по грани куба $\{100\}$.

Кристаллические структуры солей $\text{MCl}_2 \cdot 2\text{CONH}_3$ изоструктурны и близки к структуре $\text{CdI}_2 \cdot 2\text{CONH}_3$ [7]. Они образованы цепочками искаженных октаэдров MCl_4O_2 , сопряженных по ребрам $\text{Cl}-\text{Cl}$ (рис. 3). В кристаллической структуре эти цепочки расположены вдоль оси a , что обуславливает наибольший показатель преломления в данном направлении и сильное двупреломление между направлением $[100]$ и перпендикулярными ему направлениями. В случае кристаллической структуры $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{CONH}_3$ все четыре связи $\text{Mn}-\text{Cl}$ близки друг другу и немного длиннее связей $\text{Mn}-\text{O}$, что ведет к уплощению октаэдра MnCl_4O_2 вдоль оси a (табл. 2). В кристаллической структуре $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{CONH}_3$ две связи $\text{Cu}-\text{Cl}$ на $0,62 \text{ \AA}$ длиннее, чем две дру-

Т а б л и ц а 2

Значения некоторых длин связей (\AA) и валентных углов (град.) для кристаллических структур $\text{MCl}_2 \cdot 2\text{CONH}_3$ и $\text{MCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Связь, угол	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{CONH}_3$	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [8]	$\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{CONH}_3$	$\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [9]
$(\text{M}-\text{O}) \times 2$	1,970(3)	1,943	2,170(2)	2,150
$(\text{M}-\text{Cl}) \times 2$	2,286(2)	2,278	2,551(1)	2,515
$(\text{M}-\text{Cl}) \times 2$	2,909(2)	2,926	2,556(1)	2,592
$(\text{Cl}-\text{M}-\text{O}) \times 2$	88,95(11)	90,00	91,55(7)	90,00
$(\text{Cl}-\text{M}-\text{Cl})$	89,90(10)	91,20	92,35(3)	92,55
$(\text{C}=\text{O})$	1,242(5)	—	1,254(3)	—
$(\text{C}-\text{N})$	1,289(6)	—	1,278(5)	—
$(\text{O}=\text{C}-\text{N})$	124,2(5)	—	124,4(3)	—

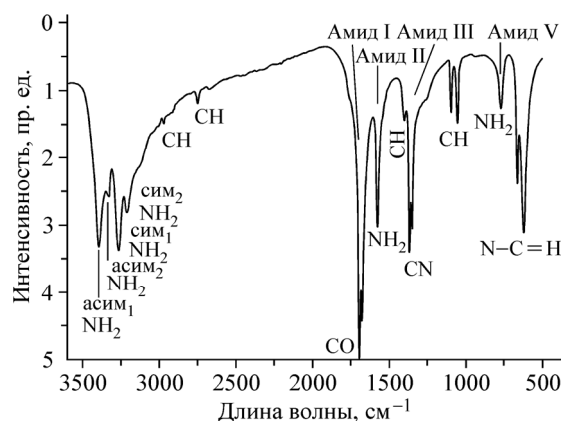
Рис. 4. Инфракрасный спектр $CuCl_2 \cdot 2CONH_3$

гие, что приводит к сильным искажениям октаэдра $CuCl_4O_2$ (см. табл. 2). Молекулы формамида лежат в плоскости $(\bar{1}10)$ между цепочками октаэдров и связывают их посредством системы водородных связей с атомами хлора и кислорода.

Схожий структурный мотив и окружение двухвалентных катионов наблюдается в кристаллических структурах $MCl_2 \cdot 2H_2O$ ($M = Cu, Mn$) (см. табл. 2). В этих соединениях искаженные октаэдры MCl_4O_2 также сопрягаются по ребрам $Cl-Cl$ и образуют бесконечные цепочки в кристаллической структуре. Однако в этом случае цепочки связаны между собой через молекулы воды, а не формамида. Как в структурах $MCl_2 \cdot 2CONH_3$, так и в структурах $MCl_2 \cdot 2H_2O$ четыре связи $Mn-Cl$ имеют приблизительно равную длину, а две связи $Cu-Cl$ существенно длиннее двух других (см. табл. 2).

Инфракрасные FT спектры соединений $MCl_2 \cdot 2CONH_3$ очень близки к спектру жидкого формамида, но обнаруживают гораздо лучшее разрешение полос поглощения, что иногда приводит к их расщеплению (рис. 4, табл. 3). Отнесения полос сделаны на основании работ [10—13].

В области валентных колебаний $N-H$ имеются две дублетные полосы, соответствующие симметричным (3211 и 3267 cm^{-1} для медного и 3211 и 3261 cm^{-1} для марганцевого соединений)



Т а б л и ц а 3

ИК полосы поглощения (cm^{-1}) и их отнесения для соединений $CuCl_2 \cdot 2CONH_3$ и $MnCl_2 \cdot 2CONH_3$

Отнесение	<i>J</i>	$CuCl_2 \cdot 2CONH_3$	<i>J</i>	$MnCl_2 \cdot 2CONH_3$	<i>J</i>	$CONH_3$	Ссылка
$\nu_{NH_2} asym_1$	s	3396	s	3422	ν_s	3392	[10—13]
$\nu_{NH_2} asym_2$	m	3330	m	3332	ν_s	3320	[10—13]
$\nu_{NH_2} sym_3$	s	3267	m	3261			
$\nu_{NH_2} sym_4$	m	3211		3211	ν_s	3180	[10—13]
ν_{CH}	sh	3120	sh	3043	s	2880	[12]
				2920			
δ CH плоскостные	w	2749	w	2744	w	2770	[12]
Обертона				2673		2770	[12]
ν_{CO}	vs	1695	s vs	1708	vs	1690	[10—13]
Амид I	s	1674		1675			
δ NH ₂ плоскостные Амид II	m	1573	m	1582	s	1602	[10—13]
δ CH плоскостные	w	1400		—	s	1390	[12]
$\nu_{CN} sym$	s	1369	vs s	1375	s	1305	[12]
Амид III	m	1353		1342			
				1228		—	
δ CH	m m	1095	m m	1090	sh	1100	[14]
Внеплоскостные		1051		1062	m	1055	[12]
δ NH ₂ внеплоскостные Амид V	m	767	m	783	sh	750	[10,11]
δ O=C—N	s	665	m	640	s	600	[10]
		626	m	608			

Примечание: s — сильная, vs — очень сильная, m — умеренная, w — слабая, vw — очень слабая полоса, sh — плечо.

и антисимметричным колебаниям (3396, 3330 и 3422, 3332 cm^{-1} соответственно). Расщепление полос обязано разной силе водородных связей двух протонов группы NH_2 с кислородом и хлором в структуре двойного соединения. Учитывая плохое разрешение соответствующих полос жидкого формамида (3392, 3320, 3180 cm^{-1}), говорить о сдвиге полос затруднительно.

Полоса деформационных колебаний группы NH_2 , проявляющаяся в области $\approx 1600 \text{ cm}^{-1}$ (полоса Амид II), сдвинута в низкочастотную область (1573 и 1582 cm^{-1} для фаз $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{CONH}_3$ и $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{CONH}_3$ соответственно). Это можно приписать большей длине водородных связей в структуре соединений $\text{MCl}_2 \cdot 2\text{CONH}_3$ по сравнению с формамидом. Характерно, что аналогичный сдвиг этой полосы наблюдается при интеркаляции диккита формамидом [12].

Валентные колебания карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$ (полоса Амид I) проявляются для жидкого формамида при 1690 cm^{-1} . Для соединений $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{CONH}_3$ и $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{CONH}_3$ в этой области наблюдается дублетная полоса 1674, 1695 и 1675, 1708 cm^{-1} соответственно. В отличие от жидкого формамида, где группы $\text{C}=\text{O}$ дают одну полосу валентных колебаний с частотой 1690 cm^{-1} (полоса Амид I), обнаруживаются дублеты полос с частотами 1674, 1695 и 1675, 1708 cm^{-1} соответственно. Расщепление также типично и для других полос поглощения.

Дублет 1353, 1369 и 1342, 1375 cm^{-1} для соединений $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{CONH}_3$ и $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{CONH}_3$ соответственно, отнесенный нами к поглощению Амид III (в жидком формамиде 1305 cm^{-1}), по [12] может отвечать колебаниям νCN , по [10] — смешанным колебаниям $\nu \text{OC—N}$ и δNH_2 . Поскольку относительно жидкого формамида сдвиг противоположен сдвигу полосы Амид II, дублет следует отнести к валентным колебаниям.

Отнесения остальных полос указаны в табл. 3 и на рис. 4, однако они лишь предположительны, так как мнения разных авторов относительно этих полос расходятся. Обращает на себя внимание резкое ослабление полосы $\nu \text{C—H}$ (2900 cm^{-1} у формамида), причина этого не ясна.

Колебания связей M—Cl находятся в дальней ИК области [15], т.е. за пределами рабочего диапазона нашего прибора.

Работа была частично выполнена на оборудовании, полученном при поддержке Российского национального проекта "Инновационная образовательная среда в классическом университете" (пилотный проект "Молекулярная геохимия").

Авторы также благодарят А.Г. Иванова, О.Й. Сийдру и А.А. Золотарева (мл.) за помощь в получении и обсуждении экспериментальных данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Франке В.Д., Пунин Ю.О., Пьянкова Л.А. // Кристаллография. – 2007. – **52**, № 2. – С. 365. Franke V.D., Punin Yu.O., P'yankova L.A. // Cryst. Rep. – 2007. – **52**, N 2. – P. 349.
2. Франке В.Д., Пунин Ю.О., Платонова Н.В. // Вестник СПбГУ. Сер. 7. – 2003. – № 2. – С. 16.
3. Пьянкова Л.А., Пунин Ю.О., Франке В.Д. и др. // Кристаллография. – 2009. – **54**, № 4. – С. 697. P'yankova L.A., Punin Yu.O., Franke V.D. et al. // Cryst. Rep. – 2009. – **54**, N 4. – P. 697.
4. Замлацков И.А. Координационные соединения иодидов цинка и кадмия с амидами: Дис. ... канд. хим. наук. – М.: МГАТХТ, 2007.
5. Sheldrick G.M. SHELX97. – Germany, University of Gottingen, 1998.
6. Callanan J.E., Smith N.O. // Advances in X-Ray Analysis. – 1966. – **9**. – P. 159.
7. Savinkina E.V., Zamilatskov I.A., Kuz'mina N.E., Palkina K.K. // 11th Intern. Symp. Inorganic Ring Systems, Program and Abstracts. – Oulu, 2006. – P. 146.
8. Brownstein S., Han N.F., Gabe E.J. et al. // Z. Kristallogr. – 1989. – **189**. – S. 13.
9. Morosin B., Graeber E.J. // J. Chem. Phys. – 1965. – **42**. – P. 898.
10. Bellamy L.J. The infrared spectra of complex molecules. – N. Y.: Wiley, 1962.
11. Фурер В.Л., Паутелеева Т.А. // Изв. КГАСУ. – 2005. – № 1 (3). – С. 149.
12. Zamata M., Knidiri M. // Spectrochim. Acta. – 2000. – **A56**. – P. 1139.
13. Nakanishi K. Infrared adsorption spectroscopy. – San-Francisco: Holden-day, 1962.
14. NIST Chemistry webbook.
<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Range=&Scale=on&Zoom=C75127&Index=1&Type=IR>
15. Nakamoto K. In: Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds. 4-th ed. – N. Y.: Wiley, 1986.