

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.7

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА (ГЛИЦИН) НИТРАТА НАТРИЯ — Gly·NaNO₃© 2007 Ю.И. Смолин^{1*}, А.Е. Лапшин¹, Г.А. Панкова²¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург²Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург

Статья поступила 18 апреля 2006 г.

С доработки — 9 июня 2006 г.

Дифракционными методами на монокристалле определена кристаллическая структура Gly·NaNO₃ (моноклинная сингония, *B11n*, $a = 14,339(3)$, $b = 9,136(3)$, $c = 5,263(3)$ Å, $\gamma = 119,14(5)^\circ$). Показано, что структура построена из чередующихся слоев органических молекул глицина и неорганических слоев, которые состоят из ионов Na⁺ и плоских ионов NO₃⁻, тянущихся вдоль оси *b*. В окружении Na, кроме атомов кислорода групп NO₃⁻, участвуют атомы кислорода молекул глицина. В структуре реализуется система водородных связей.

Ключевые слова: глицин, нитрат натрия, гибридные соединения, структура.

В последние годы органо-неорганические гибридные материалы привлекают значительное внимание. В частности, неорганические производные белковых аминокислот часто относят к группам симметрии без центра инверсии, а в большинстве случаев и к полярным группам симметрии. Их кристаллы обладают свойствами, симметрия которых описывается тензорами нечетных рангов, такими как пироэлектрический эффект и спонтанная электрическая поляризация, как пьезоэлектрический эффект, генерация второй оптической гармоники и др. Кристаллы, принадлежащие к одиннадцати энантиоморфным точечным группам без плоскостей зеркального отражения, проявляют, кроме того, и оптическую активность, и это их свойство описывается аксиальным тензором гирации. Хотя структуры большинства аминокислот определены, производные белковых аминокислот с неорганическими компонентами структурно исследованы мало. Настоящая работа посвящена определению неисследованной, согласно базе структурных данных [1], кристаллической структуры Gly·NaNO₃, обладающей качествами пьезоэлектрика.

Экспериментальная часть. Исследованные кристаллы были получены при медленном охлаждении насыщенного водного раствора NaNO₃ и глицина в термостате "LKB-Bromma", работающем в интервале температур от -10 до +40 °С (погрешность 0,5°).

Кристаллы принадлежат моноклинной сингонии, пространственная группа *B11n*. Параметры элементарной ячейки: $a = 14,339(3)$, $b = 9,136(3)$, $c = 5,263(3)$ Å, $\gamma = 119,14(5)^\circ$, $Z = 4$, $\rho_{\text{выч}} = 1,766$ г/см³, $\mu = 0,228$ мм⁻¹, $F(000) = 328$, коэффициент экстинкции $g = 0,039(2)$.

Экспериментальные данные получены при комнатной температуре на автоматическом трехкружном дифрактометре, работающем по схеме перпендикулярного пучка с послышной регистрацией отражений (MoK_α-излучение, графитовый монохроматор). Оценку интегральных интенсивностей и учет фона проводили с использованием алгоритма профильного анализа [2], ω -2 θ -сканирование, $\theta_{\text{max}} = 40,49^\circ$, интервал индексов $-24 \leq h \leq 22$, $0 \leq k \leq 15$, $0 \leq l \leq 5$. Число измеренных независимых отражений 761. Стабильность кристалла во время измерений кон-

* E-mail: smolin@isc.nw.ru

Т а б л и ц а 1

Относительные координаты и эквивалентные изотропные температурные факторы атомов

Атом	$x/a, \text{Å}$	$y/b, \text{Å}$	$z/c, \text{Å}$	$U_{\text{экв}}/U_{\text{изо}}, \text{Å}^2$	Атом	$x/a, \text{Å}$	$y/b, \text{Å}$	$z/c, \text{Å}$	$U_{\text{экв}}/U_{\text{изо}}, \text{Å}^2$
Na1	0,71987(9)	0,54477(13)	0,5062(2)	0,0338(3)	C1	0,47937(18)	0,2634(3)	0,3385(5)	0,0256(4)
O1	0,7086(3)	0,7689(3)	-0,2026(5)	0,0586(7)	C2	0,5005(2)	0,2598(3)	0,0570(6)	0,0319(6)
O2	0,73546(19)	0,5901(3)	0,0035(5)	0,0459(6)	H1	0,483(3)	0,331(5)	-0,032(6)	0,032(9)
O3	0,7340(2)	0,7960(3)	0,2010(5)	0,0512(6)	H2	0,564(4)	0,289(5)	0,045(8)	0,049(11)
O4	0,40666(17)	0,1331(3)	0,4366(4)	0,0414(5)	H3	0,376(3)	0,029(4)	0,025(6)	0,021(7)
O5	0,53599(15)	0,3995(3)	0,4506(4)	0,0378(5)	H4	0,429(4)	0,092(7)	-0,221(4)	0,075(14)
N1	0,72652(17)	0,7193(3)	0,0015(4)	0,0269(5)	H5	0,456(3)	0,023(5)	-0,022(6)	0,028(9)
N2	0,43694(17)	0,0905(3)	-0,0533(5)	0,0292(4)					

Т а б л и ц а 2

Величины основных связей, Å и углов, град.

Связь	d	Связь	d	Угол	ω
Полиэдр NaO_8			NO_3^{1-}		
Na(1)—O(5)	2,322(3)	N(1)—O(1)	1,240(3)	O(3)—N(1)—O(1)	120,3(2)
Na(1)—O(4) ⁱ	2,410(3)	N(1)—O(2)	1,248(3)	O(3)—N(1)—O(2)	120,5(2)
Na(1)—O(3) ⁱⁱ	2,617(3)	N(1)—O(3)	1,237(3)	O(1)—N(1)—O(2)	119,2(2)
Na(1)—O(1) ⁱⁱⁱ	2,625(3)	Глицин			
Na(1)—O(2) ⁱⁱⁱ	2,642(3)	O(4)—C(1)	1,250(3)	O(4)—C(1)—O(5)	126,0(3)
Na(1)—O(1) ⁱⁱ	2,655(3)	O(5)—C(1)	1,253(3)	O(4)—C(1)—C(2)	117,8(2)
Na(1)—O(2)	2,670(3)	C(1)—C(2)	1,516(4)	O(5)—C(1)—C(2)	116,2(2)
Na(1)—O(3)	2,670(3)	C(2)—N(2)	1,479(3)	N(2)—C(2)—C(1)	112,2(2)

Коды симметрии: ⁱ $x+1/2, y+1/2, -z+1$; ⁱⁱ $x, y-1/2, -z+1/2$, ⁱⁱⁱ $x, y, z+1$.

тролировали периодическим измерением интенсивности эталонного отражения, которая оставалась постоянной в пределах статистики счета. Измеренные интенсивности исправляли на фактор Лоренца и поляризацию. Поглощение вследствие его малости не учитывали.

Структура решена прямыми методами с использованием комплекса программ AREN [4].

Уточнение проводили по программе SHELXL-97 [5]. Позиции атомов водорода найдены из разностных Фурье-синтезов. Структуру уточняли в анизотропном приближении всех неводородных атомов (атомы водорода — в изотропном приближении). Уточнение проводили в полноматричном приближении. Окончательные значения R -фактора ($I \geq 3\sigma(I)$): $R1 = 0,0287$,

Т а б л и ц а 3 $wR2 = 0,08, S(F^2) = 1,098$. Окон-

Параметры водородных и C—H-связей

A—H...D	A—H, Å	A—D, Å	H...D, Å	A—H—D, град.
N(2)—H(3)—O(2) ⁱ	0,88(3)	2,35(3)	2,899(4)	121(3)
N(2)—H(4)—O(4) ⁱⁱ	0,89(2)	1,90(2)	2,777(4)	168(5)
N(2)—H(5)—O(5) ⁱⁱⁱ	0,80(4)	2,00(4)	2,787(3)	167(4)
C(2)—H(1)	0,94(4)			
C(2)—H(2)	0,82(3)			

Коды симметрии: ⁱ $x-1/2, y-1/2, -z$; ⁱⁱ $x, y, z-1$, ⁱⁱⁱ $x, y-1/2, -z+1/2$.

чателльные значения координат и эквивалентных изотропных тепловых параметров атомов даны в табл. 1. Основные межатомные расстояния и валентные углы представлены в табл. 2, параметры водородных связей и связи C—H — в табл. 3. На рис. 1 приведена проекция элементарной ячейки вдоль оси c .

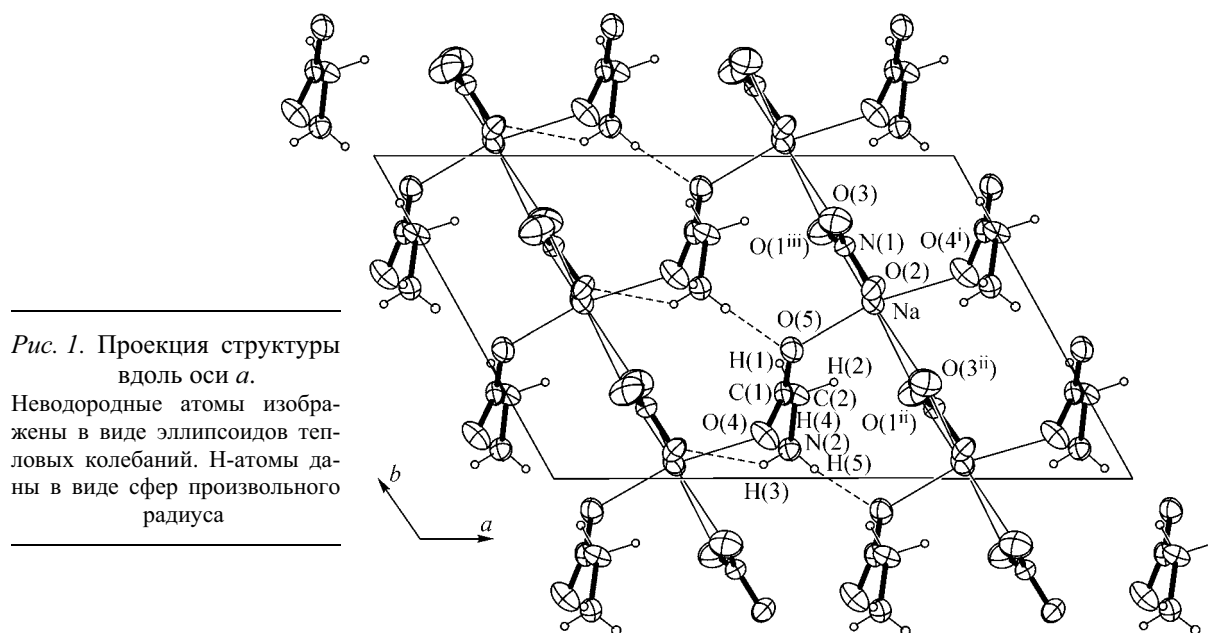


Рис. 1. Проекция структуры вдоль оси a . Неводородные атомы изображены в виде эллипсоидов тепловых колебаний. Н-атомы даны в виде сфер произвольного радиуса

Описание структуры. Как можно видеть из рис. 1, структура построена из чередующихся слоев из органических молекул глицина и неорганических слоев, которые состоят из ионов Na^+ и плоских ионов NO_3^- , тянущихся вдоль оси b . Окружение атомов натрия образован атомами кислорода двух соседних групп NO_3^- в слое, обладающих тройной псевдосимметрией. Кроме шести атомов кислорода групп NO_3^- в окружение Na входят две кристаллографически эквивалентные молекулы глицина $(\text{NH}_3)^+\text{CH}_2\text{COO}^-$ в виде цвиттер-ионов, которые координируют атом Na через кислород карбоксильной группы по монодентатному типу и расположены в *транс*-позициях относительно друг друга. Координационное окружение атома натрия представлено на рис. 2.

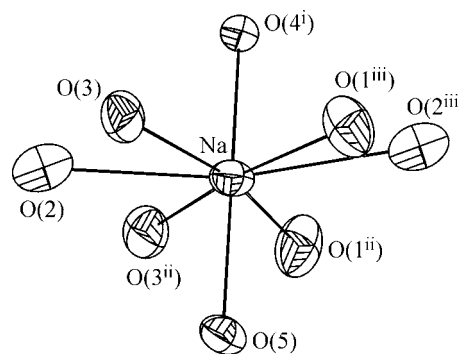


Рис. 2. Координационное окружение атомов натрия

Водородные связи, реализуемые в структуре, соединяют между собой молекулы глицина в слое. Кроме того, водородная связь образуется между молекулой глицина и одним из атомов кислорода группы NO_3^- .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lindqvist I., Rosenstein R. // Acta Chem. Scandinavica. – 1960. – **14**. – P. 1228 – 1229.
2. Allen F.H. // Acta Crystallogr. – 2002. – **B58**. – P. 380 – 388.
3. Oatley S., French S. // Ibid. – 1982. – **A38**. – P. 537.
4. Андрианов В.И. // Кристаллография. – 1987. – **32**, № 1. – С. 228 – 231.
5. Sheldrick G.M. SHELXL-97. Program for the Refinement of Crystal Structures. – Univ. of Göttingen, Germany, 1997.
6. Burnett M.N., Johnson C.K. ORTEP III. Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA, 1996.
7. Дребуцак Т.Н., Болдырева Е.В., Сереткин Ю.В., Шутова Е.С. // Журн. структур. химии. – 2000. – **43**, № 5. – С. 899 – 900.
8. Гурская Г.В. Структура аминокислот. – М.: Наука, 1966.