

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.49+548.736

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НИТРАТА БИС(СЕМИКАРБАЗИД)МЕДИ(II)
[Cu(NH₂NHC(O)NH₂)₂](NO₃)₂© 2007 Г. В. Романенко¹, З. А. Савельева², С. В. Ларионов^{2*}¹Институт "Международный томографический центр" СО РАН, Новосибирск²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 29 мая 2006 г.

Методом РСА изучена кристаллическая структура нитрата бис(семикарбазид)меди(II) [Cu(NH₂NHC(O)NH₂)₂](NO₃)₂. Кристаллы моноклинные: $a = 6,835(2)$, $b = 7,733(2)$, $c = 10,320(3)$ Å, $\beta = 105,701(3)^\circ$, $V = 525,1(2)$ Å³, пр. гр. $P2_1/c$, $Z = 2$, $d_{\text{изм}} = 2,136$ г/см³, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 2,143$ мм⁻¹. Структура решена по программе автоматического анализа функции Паттерсона и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех неводородных атомов по 753 независимым отражениям до $R_1 = 0,0203$. Квадратное окружение атома Cu образовано атомами N аминогрупп гидразиновых фрагментов и атомами O групп C=O двух бидентатных молекул семикарбазида (Cu—N 1,928 Å, Cu—O 1,999 Å). Аксиальные позиции занимают атомы O внешнесферных анионов NO₃⁻ (Cu—O 2,505 Å). В структуре комплексные катионы и анионы NO₃⁻ связаны в каркас водородными связями типа N—H...O.

Ключевые слова: комплекс меди(II), семикарбазид, рентгеноструктурный анализ.

Координационные соединения металлов с органическими производными гидразина, содержащие окислители-анионы оксокислот, рассматриваются как энергетические материалы [1]. При их нагревании протекают процессы взрыва или горения. Найдено, что при горении комплексов нитратов Ni(II) и Cu(II) с семикарбазидом (SC) NH₂NHC(O)NH₂ образуются мелкодисперсные никель и медь, что представляет интерес с точки зрения развития нового подхода к получению частиц этих металлов [2—4]. Для понимания процессов, приводящих к возникновению частиц металлов, существенна информация о структуре энергетических комплексов — предшественников. Структура соединения [Ni(SC)₃](NO₃)₂ определена нами ранее методом РСА [5]. Цель данной работы — определение методом РСА структуры соединения Cu(SC)₂(NO₃)₂.

Комплекс синтезировали по методике [3]. Монокристаллы комплекса для РСА получены при перекристаллизации вещества из водного раствора. Ярко-синие кристаллы в форме плоских шестигранников имеют моноклинную элементарную ячейку с параметрами $a = 6,835(2)$, $b = 7,733(2)$, $c = 10,320(3)$ Å, $\beta = 105,701(3)^\circ$, $V = 525,1(2)$ Å³, пространственная группа $P2_1/c$, $Z = 2$, $d_{\text{изм}} = 2,136$ г/см³, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 2,143$ мм⁻¹. Массив экспериментальных данных получен на автоматическом дифрактометре Smart Apex с CCD-детектором (Bruker AXS), MoK_α-излучение, $T = 295(2)$ К, $3,10 \leq 2\theta \leq 23,24^\circ$, 753 независимых I_{hkl} из 3056 измеренных, $R_{\text{инт}} = 0,025$. Структура решена по программе автоматического анализа функции Паттерсона и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Положения атомов H, определенные из разностного синтеза электронной плотности, уточнены изотропно совместно с неводородными атомами. Окончательные значения R-факторов равны: $R_1 = 0,0203$,

* E-mail: lar@che.nsk.su

Т а б л и ц а 1

Атомные ($\times 10^4$) и эквивалентные тепловые параметры атомов ($\text{\AA}^2 \times 10^3$, $U_{\text{экв}} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33})$, для атомов Н — $U_{\text{изо}}$)

Атом	x	y	z	$U_{\text{экв}}$	Атом	x	y	z	$U_{\text{экв}}$
Cu	0	0	0	23(1)	N(3)	5514(3)	899(3)	2353(2)	41(1)
N(11)	-1373(2)	3843(2)	1064(2)	22(1)	O(1)	2416(2)	-240(2)	1474(2)	26(1)
N(2)	3618(3)	1713(3)	268(2)	28(1)	H(11)	1220(40)	2700(40)	-850(30)	40(7)
O(13)	-3087(2)	4410(2)	462(2)	34(1)	H(12)	1900(30)	1270(30)	-1420(30)	29(7)
N(1)	1719(3)	1645(3)	-708(2)	24(1)	H(21)	4320(40)	2360(30)	230(20)	18(6)
O(11)	-1162(3)	2273(2)	1354(2)	40(1)	H(31)	6490(40)	1550(40)	2230(30)	46(8)
O(12)	101(3)	4823(2)	1391(2)	36(1)	H(32)	5580(50)	450(40)	3030(30)	45(9)
C(1)	3817(3)	773(3)	1380(2)	23(1)					

Т а б л и ц а 2

Длины связей и валентные углы в структуре $[\text{Cu}(\text{SC})_2](\text{NO}_3)_2$

Связь	$d, \text{\AA}$	Угол	$\omega, \text{град.}$	Угол	$\omega, \text{град.}$
Cu—O(11)	2,505(2)	Cu—O(11)	2,505(2)	N(3)—C(1)—N(2)	118,6(2)
Cu—O(1)	1,928(2)	O(1)—Cu—N(1)	83,49(7)	N(3)—C(1)—Cu	162,20(17)
Cu—N(1)	1,999(2)	O(1)—Cu—O(11)	87,73(6)	N(2)—C(1)—Cu	78,83(12)
		N(1)—Cu—O(11)	93,66(8)	C(1)—O(1)—Cu	112,71(13)
		O(12)—N(11)—O(13)	120,49(18)	O(1)—Cu—N(1)	83,49(7)
		O(12)—N(11)—O(11)	119,95(17)	O(1)—Cu—O(11)	87,73(6)
N(11)—O(12)	1,233(2)	O(13)—N(11)—O(11)	119,55(17)	N(1)—Cu—O(11)	93,66(8)
N(11)—O(13)	1,248(2)	C(1)—N(2)—N(1)	116,94(19)	O(12)—N(11)—O(13)	120,49(18)
N(11)—O(11)	1,249(2)	C(1)—N(2)—Cu	72,77(12)	O(12)—N(11)—O(11)	119,95(17)
N(2)—C(1)	1,334(3)	N(2)—N(1)—Cu	106,32(13)		
N(2)—N(1)	1,412(3)	N(11)—O(11)—Cu	125,55(13)		
C(1)—O(1)	1,260(3)	O(1)—C(1)—N(3)	121,2(2)		
C(1)—N(3)	1,316(3)	O(1)—C(1)—N(2)	120,12(19)		

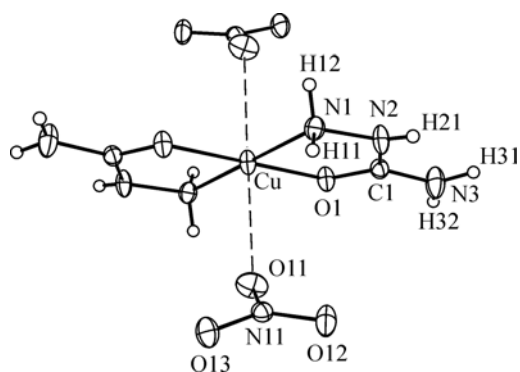
Т а б л и ц а 3

Параметры водородных связей в структуре $[\text{Cu}(\text{SC})_2](\text{NO}_3)_2$

D—H...A	$d(\text{D—H})$	$d(\text{H...A})$	$d(\text{D...A})$	$\angle \text{DHA}$
N(1)—H(12)...O(12) ^{#2}	0,83(3)	2,41(3)	3,112(3)	142(2)
N(3)—H(32)...O(13) ^{#3}	0,77(3)	2,43(3)	3,099(3)	146(3)
N(2)—H(21)...O(13) ^{#4}	0,71(3)	2,34(3)	3,036(3)	171(2)
N(1)—H(11)...O(12) ^{#1}	0,88(3)	2,12(3)	3,005(3)	175(2)
N(1)—H(11)...O(13) ^{#1}	0,88(3)	2,55(3)	3,181(3)	129(2)
N(3)—H(31)...O(11) ^{#4}	0,87(3)	2,12(3)	2,936(3)	156(2)

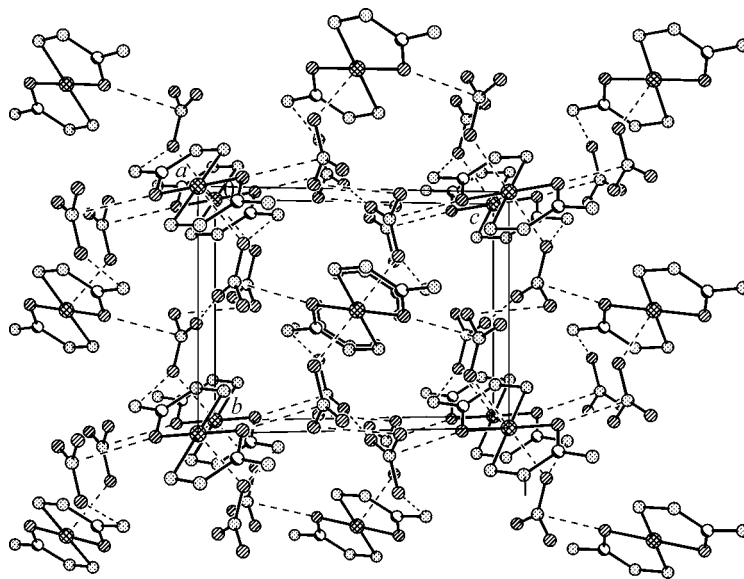
Коды операций симметрии ^{#1} $-x, -y+1, -z$; ^{#2} $x, -y+1/2, z-1/2$; ^{#3} $x+1, -y+1/2, z+1/2$; ^{#4} $x+1, y, z$.

$wR_2 = 0,0584$ ($I > 2\sigma$), $R_1 = 0,0210$, $wR_2 = 0,0586$ (по всем I_{hkl}), $\text{GOOF} = 1,034$. В табл. 1 приведены координатные и тепловые параметры атомов, в табл. 2 и 3 — значения длин связей, валентных углов и водородных межмолекулярных связей.

Рис. 1. Структура $[\text{Cu}(\text{SC})_2](\text{NO}_3)_2$

В структуре комплекса квадратное окружение атома Cu образовано двумя атомами N аминогрупп гидразиновых фрагментов и двумя атомами O групп C=O двух бидентатных циклообразующих лигандов — молекул SC (рис. 1). Предположение о таком окружении было высказано нами ранее при анализе спектров ЭПР данного соединения [6]. При координации SC замыкаются пятичленные хелатные циклы CuN_2OC . Длины связей Cu—N, Cu—O и хелатный угол NCuO равны 1,928(2), 1,999(2) Å и $83,49(7)^\circ$ соответственно. Хелатные циклы практически плоские с максимальным отклонением атомов 0,04 Å. В аксиальном положении по отношению к атому Cu расположены атомы O анионов NO_3^- на расстояниях Cu—O, равных 2,505(2) Å. Эти расстояния примерно на 0,2 Å превышают расстояния Cu—O в ионе $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ [7] и в комплексе Cu(II), содержащем монодентатно координированный ион NO_3^- [8]. По этой причине мы не включаем атомы O ионов NO_3^- в координационную сферу ионов Cu^{2+} и считаем структуру комплекса ионной. По-видимому, его формулу следует обозначать как $[\text{Cu}(\text{SC})_2](\text{NO}_3)_2$. Длины связей C—O и C—N во фрагменте OCN_2 (см. табл. 2) являются промежуточными между длинами двойных и одинарных связей (соответственно для C—N 1,28(1) и 1,49(1) Å и C—O 1,21(1) и 1,41(2) Å) [9]. Комплексный катион $[\text{Cu}(\text{SC})_2]^{2+}$ практически плоский (за исключением атомов H), максимальное отклонение атомов от среднеквадратичной плоскости, проведенной через все неводородные атомы катиона, не превышает 0,09 Å, угол перегиба хелатного цикла по линии N...O составляет $3,3(2)^\circ$. В комплексе $\text{Cu}(\text{SC})_2\text{Cl}_2$, описанном в работе [10], значение этого угла существенно больше — $16,8^\circ$.

В структуре катионы $[\text{Cu}(\text{SC})_2]^{2+}$ и анионы NO_3^- связаны в каркас водородными связями типа N—H...O между атомами семикарбазида и атомами O ионов NO_3^- (рис. 2, табл. 3). Помимо H-связей следует отметить короткие контакты между координированными атомами кислорода SC и атомами N анионов NO_3^- с расстояниями N...O 2,907 Å, которые существенно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов N (1,55 Å) и O (1,52 Å) [11].

Рис. 2. Упаковка ионов в структуре $[\text{Cu}(\text{SC})_2](\text{NO}_3)_2$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Синдицкий В.П., Фогельзанг А.Е. // Рос. хим. журнал. – 1997. – **41**, № 4. – С. 74 – 80.
2. Гаврилов А.И., Тухтаев Р.К., Ларионов С.В. и др. // Докл. АН. – 1996. – **348**, № 2. – С. 201 – 204.
3. Tukhtaev R.K., Gavrilov A.I., Larionov S.V. et al. // J. Mater. Synth. Processing. – 1997. – **5**, N 5. – P. 371 – 377.
4. Болдырев В.В., Тухтаев Р.К., Гаврилов А.И. и др. // Журн. неорганической химии. – 1998. – **43**, № 3. – С. 362 – 366.
5. Романенко Г.В., Савельева З.А., Подберезская Н.В., Ларионов С.В. // Журн. структур. химии. – 1999. – **40**, № 1. – С. 191 – 195.
6. Николаев А.В., Савельева З.А., Ларионов С.В. и др. // Координац. химия. – 1976. – **2**, № 9. – С. 1234 – 1237.
7. Simmons C.J., Stratemeier H., Hitchman M.A., Riley M.J. // Inorg. Chem. – 2006. – **45**, N 3. – P. 1021 – 1031.
8. Ларионов С.В., Савельева З.А., Глинская Л.А. и др. // Координац. химия. – 2006. – **32**, № 5. – С. 365 – 373.
9. Allen F.H., Kennard O., Watson D.G. et al. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. II. – 1987. – P. S1 – S19.
10. Nardelli M., Gasparri G.F., Boldrini P., Battistini G.G. // Acta Crystallogr. – 1965. – **19**. – P. 491 – 500.
11. Bondi A. // J. Phys. Chem. – 1964. – **68**. – P. 441 – 452.