

УДК 546.45

ХИМИЯ

А. И. ГРИГОРЬЕВ, В. А. СИПАЧЕВ, академик А. В. НОВОСЕЛОВА

О СТРОЕНИИ ОКСИАЦЕТАТОВ БЕРИЛЛИЯ СОСТАВА
 $\text{Be}_4\text{O}(\text{OSOCN}_3)_5\text{OC}_2\text{H}_5$ И $\text{Be}_6\text{O}_2(\text{OSOCN}_3)_8$

Ранее сообщалось о получении оксимоноэтоксипентаацетата бериллия, $\text{Be}_4\text{O}(\text{OSOCN}_3)_5\text{OC}_2\text{H}_5$ ⁽¹⁾ и диоксацетата бериллия, $\text{Be}_6\text{O}_2(\text{OSOCN}_3)_8$ ⁽²⁾. В ^(1, 2) приводятся и.-к. спектры обоих соединений; подробный анализ их колебательных спектров содержится в отдельном сообщении *.

Из данных спектральных исследований следуют два важных вывода. Во-первых, новые оксикарбоксилатные комплексы содержат только мостиковые ацетатные группы. Во-вторых, бериллий проявляет в них обычную для себя координационную валентность 4. Об этом свидетельствует положение частот валентных колебаний $\text{Be}-\text{O}$, которые в обоих комплексах находятся в тех же пределах, что и в известных бериллий-кислородных соединениях, содержащих только обычные связи $\text{Be}-\text{O}$. В частности, отмечается большое сходство спектров $\text{Be}_4(\text{OSOCN}_3)_5\text{OC}_2\text{H}_5$ и $\text{Be}_6\text{O}_2(\text{OSOCN}_3)_8$ с спектрами оксикарбоксилатов бериллия состава $\text{Be}_4\text{O}(\text{OCOR})_6$ в области колебаний бериллий-кислородного скелета ⁽²⁾.

Выводы о мостиковом характере ацетатных групп и координационной четырехвалентности бериллия послужили отправными точками для анализа строения новых многоядерных комплексов бериллия. Задачей настоящей работы было построение стереически обоснованных молекулярных моделей, отвечающих указанным требованиям.

В целях подтверждения предложенных ниже структурных вариантов были получены также спектры я.м.р. $\text{Be}_4\text{O}(\text{OSOCN}_3)_5\text{OC}_2\text{H}_5$ и $\text{Be}_6\text{O}_2(\text{OSOCN}_3)_8$. Спектры исследовались в бензольном и хлороформном растворах на приборах JNM-C-60HL и Varian HA-100 D с использованием сигналов растворителя в качестве внутреннего стандарта. Результаты представлены на рис. 1.

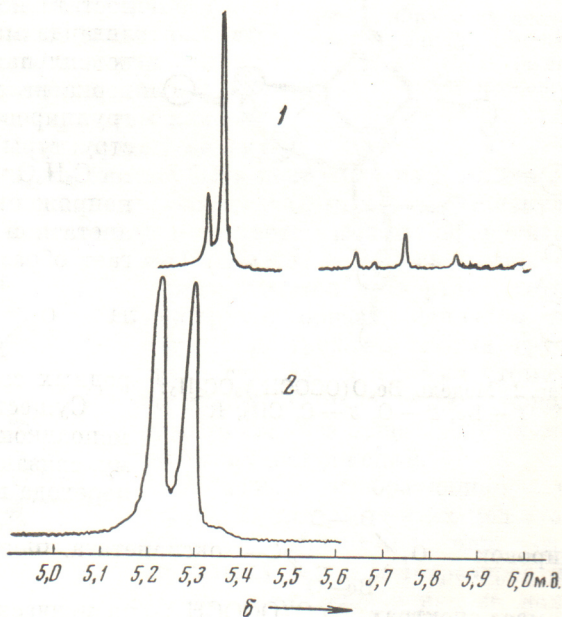
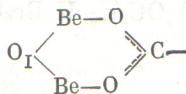


Рис. 1. Спектры я.м.р. бензольных растворов: 1 — $\text{Be}_4\text{O}(\text{OSOCN}_3)_5\text{OC}_2\text{H}_5$ (100 Мгц, квадруплет CH_2 не приведен); 2 — $\text{Be}_6\text{O}_2(\text{OSOCN}_3)_8$ (60 Мгц), химический сдвиг δ — от бензола

* Работа В. А. Сипачева и А. И. Григорьева сдана в печать в «Журнал неорганической химии».

Как показывает простой подсчет, насыщение координационных валентностей бериллия в молекулах $\text{Be}_4\text{O}(\text{OSOCN}_3)_5\text{OC}_2\text{H}_5$ и $\text{Be}_6\text{O}_2(\text{OSOCN}_3)_3$ возможно лишь при наличии тетраэдрических атомов кислорода, что позволяет рассматривать эти соединения как структурные аналоги известных оксикарбоксилатов.

Строение $\text{Be}_4\text{O}(\text{OSOCN}_3)_6$ исследовались Полингом и Шерманом ⁽³⁾, Тулинским и Вортингтоном ⁽⁴⁾. В оксиацетате четыре бериллий-кислородных тетраэдра объединены общей вершиной, причем мостиковые ацетатные группы совместно со связями бериллий — кислород образуют шесть шестичленных циклов



(O_I — центральный атом кислорода с к.ч. 4). В молекуле $\text{Be}_4\text{O}(\text{OSOCN}_3)_6$ (точечная группа T) плоскости ацетатных групп несколько развернуты относительно плоскостей, определяемых связями BeO_1Be , так что шестичленные циклы оказываются неплоскими.

Выпадение одной из ацетатных групп устраняет стерические затруднения, препятствующие плоской конфигурации циклов; при этом соответствующий угол BeO_1Be уменьшается от тетраэдрического до 100° . Этого почти достаточно, чтобы место отсутствующего лиганда могла занять бидентатная алкоксильная группа. Как показывает проверка на модели, в которой параметры группировок BeO_4 заимствовались из структуры оксиацетата, замена CH_3COO^- на $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ не приводит к существенным напряжениям в структуре. Замещение ацетатной группы на этоксил предполагает образование четырехчленного цикла

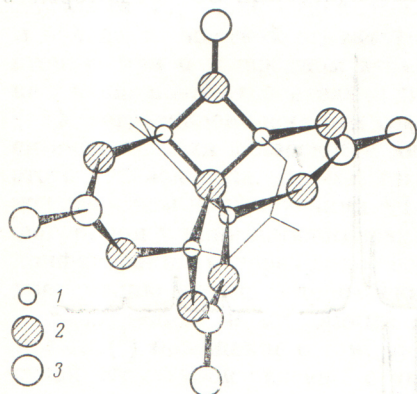
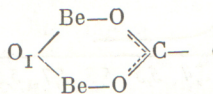


Рис. 2. Модель $\text{Be}_4\text{O}(\text{OSOCN}_3)_5\text{OC}_2\text{H}_5$:
1 — Be, 2 — O, 3 — C, CH_3 , R

ла $\begin{array}{c} \text{Be} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O}_I \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Be} \end{array}$, необычного для кислородных соединения бериллия.

Существование и стабильность окси-моноалкоксипентаацетатов, по-видимому, связаны с энергетическим эффектом перехода к плоской конфигурации группировок

оксиацетата. Фогель и Хоброк ⁽⁵⁾ нашли, что



в масс-спектрах $\text{Be}_4\text{O}(\text{OSOCN}_3)_6$ практически не наблюдается ионов, соответствующих массе исходной молекулы. Наиболее интенсивный пик в области тяжелых частиц отвечает ионам $\text{Be}_4\text{O}(\text{OSOCN}_3)_5^+$. Вин и Байдэр ⁽⁶⁾ исследовали взаимодействие в растворах $\text{Be}_4\text{O}(\text{OSOCN}_3)_6$ с $\text{Be}_4\text{O}(\text{OSOCN}_3)_6$ и CCl_3COCl и показали, что в результате всегда образуется $\text{Be}_4\text{O}(\text{OSOCN}_3)_5\text{OSOCN}_3$. Сохраняемость группировки $\text{Be}_4\text{O}(\text{OSOCN}_3)_5$ при физических воздействиях говорит о некоторой стабилизации, сопровождающей переход к плоским циклам. С другой стороны, в молекуле оксиацетата, где неплоская конфигурация задается значениями валентных углов OSO и OBeO , ацетатная группа как целое совершает крутильные тепловые колебания вокруг оси второго порядка с амплитудой 11° ⁽⁴⁾ *, что также указывает на тенденцию к образованию плоских циклов. Стабильность плоских

* Угол между плоскостями OSO и BeO_1Be составляет $10,5^\circ$ (вычислено по данным ⁽⁴⁾).

группировок $\text{O}_1 \begin{array}{c} \text{Be-O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{array}$, возможно, играет известную роль и в хи-

мии некоторых других соединений бериллия, например в химии алкоксиацетатов состава $\text{Be}(\text{OSCOCH}_3)\text{OR}$ (¹). Дальнейшее последовательное замещение $-\text{OSCOCH}_3$ на $-\text{OR}$ в $\text{Be}_4\text{O}(\text{OSCOCH}_3)_5\text{OC}_2\text{H}_5$ стерически затруднено. Соответственно в условиях синтеза $\text{Be}_4\text{O}(\text{OSCOCH}_3)_5\text{OC}_2\text{H}_5$ не обнаружено образования продуктов аналогичного состава с иным соотношением лигандов.

Предлагаемая структура $\text{Be}_4\text{O}(\text{OSCOCH}_3)_5\text{OC}_2\text{H}_5$ (точечная группа C_{2v} *) изображена на рис. 2. Для этоксипроизводного были измерены молекулярный вес (соответствует формульной единице (¹)) и спектр я.м.р. Последний хорошо согласуется со структурной моделью: отчетливо обнаруживаются два сигнала, соответствующие ацетатным группам в транс- и цис-положениях относительно алкоксила, причем интегральные интенсивности этих двух полос и триплета CH_3 этоксила относятся как 1:4:1 (рис. 1). Измеренный в бензольном растворе молекулярный вес диоксиацетата бериллия соответствует димерной формуле $\text{Be}_6\text{O}_2(\text{OSCOCH}_3)_8$ (²). Исходя из тетраэдрического характера координации бериллия (см. выше) необходимо допустить наличие в этой молекуле двух 4-координационно валентных атомов кислорода, которые вместе с двумя атомами бериллия образуют четырехчленный цикл, расположенный в центре молекулы. При этом наиболее естественно представить себе две модели молекулы. Первая (с центром симметрии) может быть построена из двух одинаковых фрагментов, почти целиком заимствованных из молекулы $\text{Be}_4\text{O}(\text{OSCOCH}_3)_6$ (рис. 3). По сравнению с соответствующим фрагментом $\text{Be}_4\text{O}(\text{OSCOCH}_3)_6$ здесь дополнительно имеется четвертая ацетатная группа, образующая совместно с одной из трех ацетатных групп связи с двумя соседними атомами бериллия. Однако такая модель невозможна без существенных стерических напряжений.

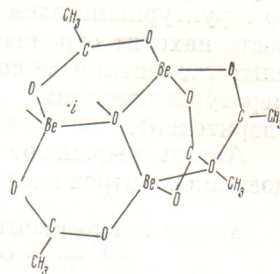


Рис. 3. Фрагмент центрально-симметричной модели $\text{Be}_6\text{O}_2(\text{OSCOCH}_3)_8$ (схематическое изображение)

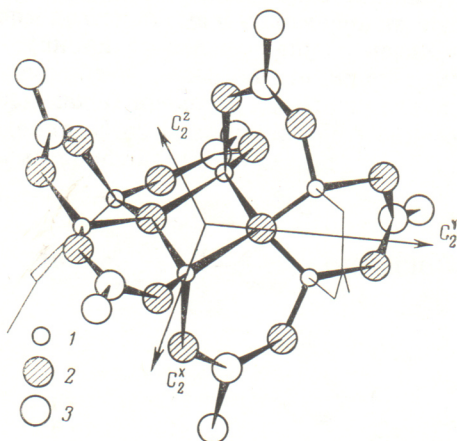


Рис. 4. Модель $\text{Be}_6\text{O}_2(\text{OSCOCH}_3)_8$: 1 — Be, 2 — O, 3 — C, CH_3

гурацией с симметрией D_2 ; в ней четко различаются два типа эквивалентных ацетатных групп, расположенных в общих позициях. В полном согласии со сделанными структурными предположениями, в спектрах я.м.р.

* Без учета симметрии алкоксильного радикала. Строго говоря, симметрия $\text{Be}_4\text{O}(\text{OSCOCH}_3)_5\text{OC}_2\text{H}_5$ не может быть выше C_s .

$\text{Be}_2\text{O}_2(\text{OSOCN}_3)_8$ обнаруживаются два сигнала с соотношением интенсивностей 1:1 (рис. 1). «Хвостовые» ацетатные группы могут участвовать в образовании хелатных циклов в форме ванны, в то время как центральные циклы должны иметь конфигурацию, близкую к плоской.

По-видимому, строение оксимonoалкоксипентаацетатов и диоксиацетата невозможно представить без предположения об образовании четырехчлен-

ных циклов $\text{O} \begin{array}{c} \text{Be} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Be} \end{array} \text{O}$, в одной или в двух вершинах которых находятся

тетраэдрически координированные атомы кислорода. С другой стороны, для обеих рассмотренных выше структурных моделей, как уже отмечалось, характерно наличие большого числа структурных элементов, идентичных со структурными элементами молекулы оксиацетата. Эта структурная близость находит отражение в аналогии ряда свойств новых внутрикомплексных соединений со свойствами обычных оксикарбоксилатов (низкие температуры плавления, летучесть, растворимость в ряде органических растворителей).

Авторы выражают благодарность Ю. А. Устынюку за помощь в исследовании спектров я.м.р.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
22 II 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Григорьев, В. А. Сипачев, А. В. Новоселова, ДАН, 189, 318 (1969).
- ² А. И. Григорьев, В. А. Сипачев, А. В. Новоселова, ДАН, 192, 808 (1970).
- ³ L. Pauling, J. Sherman, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A., 20, 340 (1934).
- ⁴ A. Tulinsky, C. R. Worthington, Acta crystallogr., 10, 748 (1957).
- ⁵ J. G. Vogel, B. G. Hobrock, 153 National Meeting of the Am. Chem. Soc., Miami Beach, April, 1967.
- ⁶ K. J. Wynne, W. Bauder, J. Am. Chem. Soc., 91, 5920 (1969).
- ⁷ А. И. Григорьев, Г. Ю. Орлова, А. В. Новоселова, Неорганические материалы, 1, 1246 (1965).