

Академик АН МССР А. В. АБЛОВ, Ю. В. ЯБЛОКОВ,
Ю. А. СИМОНОВ, Л. И. ЛАНДА, Т. И. МАЛИНОВСКИЙ, Л. Н. МИЛКОВА

СТРОЕНИЕ ПРОДУКТА ПРИСОЕДИНЕНИЯ МОЧЕВИНЫ К АЦЕТАТУ МЕДИ — $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Продукты присоединения воды, гетероциклических аминов и других органических лигандов к карбоксилатам меди часто построены из двухатомных молекул $\text{Cu}_2(\text{R}-\text{COO})_4 \cdot 2\text{L}$. В последних имеются изолированные пары близкорасположенных атомов меди, между которыми происходит обменное взаимодействие, в результате чего эти парамагнитные соединения обладают заниженными эффективными магнитными моментами, обусловленными триплетным состоянием с $S = 1$. Измерения магнитной восприимчивости (^{1, 2}), спектры электронного парамагнитного резонанса (^{1, 3}) и инфракрасные спектры (⁴) позволяют получить информацию о наличии фрагмента $\text{Cu}_2(\text{R}-\text{COO})_4$ в комплексах. Рентгеноструктурный анализ показал, что в $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (⁵), $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Py}$ (^{6, 7}) и $\text{Cu}(\text{CH}_3 \cdot \text{COO})_2 \cdot \text{NC}_5\text{H}_7$ (⁸) имеются изолированные пары близкорасположенных ионов Cu^{2+} ; молекулы воды, пиридина и хинолина присоединены к каждому из атомов меди и дополняют координационное число его до 6. У безводных алканоатов меди была доказана квазиполимерная структура, цепи которой состоят из звеньев $\text{Cu}_2(\text{R}-\text{COO})_4$, причем у атома меди одного звена координирован атом кислорода карбоксилат-иона соседнего звена (⁹).

Таблица 1

Соединение	$g_{\perp}$	$g_{\parallel}$	$D, \text{см}^{-1}$	$E, \text{см}^{-1}$
$\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2 \text{urea} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,073	2,358	0,322	0,003
$\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COO})_4 \cdot 2 \text{urea}$	2,079	2,362	0,341	0,003
$\text{Cu}_2(\text{ClCH}_2\text{COO})_4 \cdot 2 \text{urea}$	2,073	2,352	0,350	0,004
$\text{Cu}_2(\text{FCH}_2\text{COO})_4 \cdot 2 \text{urea}$	2,080	2,375	0,367	0,003

Представляет интерес строение аддуктов нескольких разных лигандов к карбоксилатам меди. Кисита и Кубо (¹⁰) описали продукты присоединения мочевины к *n*-алканоатам меди, в том числе $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{urea} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Последнее соединение имеет при комнатной температуре $\mu_{\text{эфф}} = 1,40 \pm \pm 0,05 \mu_{\text{B}}$ на 1 атом меди. Последнее обстоятельство может служить указанием на то, что в соединении имеются изолированные группы, содержащие четное число атомов меди.

Нами были синтезированы аддукты мочевины к замещенным ацетатам меди *. Спектры э.п.р. этих соединений описываются спиновым гамильтонианом

$$\hat{\mathcal{H}} = [g] \beta \bar{H} \hat{S} + D \hat{S}_z^2 + E (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2).$$

В табл. 1 приведены параметры для рассматриваемых соединений. Спектры э.п.р. указывают на то, что соединения состоят из двухатомных молекул, аналогичных молекулам $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Видно, что *g*-фак-

* Сведения о синтезе исследованных соединений будут сообщены в другом месте.

торы и константы тонкой структуры изменяются по мере увеличения электроотрицательности кислотных остатков, так же как и у других аддуктов замещенных ацетатов меди (^{12, 13}).

Важно подчеркнуть, что значение константы D у аддуктов мочевины к замещенным ацетатам меди (¹¹) заметно меньше, чем у соответствующих

аддуктов воды. Так, для $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $D = 0,345 \text{ см}^{-1}$ (¹), а для $\text{Cu}_2(\text{FCH}_2\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ нами было найдено $D = 0,376 \text{ см}^{-1}$ ($g_{\perp} = 2,085$, $g_{\parallel} = 2,395$, $E = 0,005 \text{ см}^{-1}$). На основании этих данных можно заключить, что аддукты с мочевиной представляют собой соединения, в которых последняя занимает положение осевого лиганда. В частности, значение D у $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{urea} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, равное $0,322 \text{ см}^{-1}$, позволяет считать, что у меди координирована мочевина, а не вода.

В (¹⁴) было найдено, что частота $(\text{C}=\text{O})$, смешанная с $\nu(\text{C}-\text{N})$ в $[\text{Cr}(\text{urea})_6]\text{Cl}_3$, равна 1505 см^{-1} , что значительно меньше $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1683 \text{ см}^{-1}$ для самой мочевины. Поскольку Курода и др. (⁴) не обнаружили заметной разницы в частотах валентного колебания группы $\text{C}=\text{O}$ (смешанного с поперечным колебанием NH_2 -

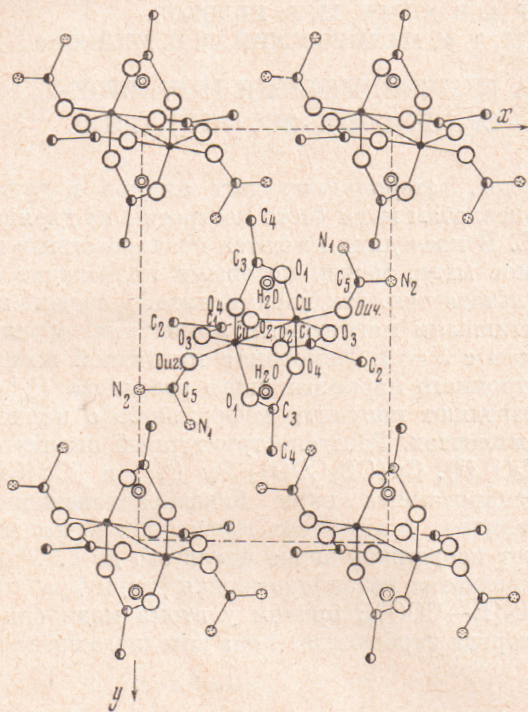


Рис. 1. Проекция на плоскость xy структуры $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{urea}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

группы) антисимметричного валентного колебания CN -групп и т. д. у тетрагональной мочевины или гексагональной мочевины, с одной стороны, и у мочевины в аддуктах карбоксилатов меди, с другой, ими был сделан вывод, что молекулы мочевины в аддуктах не связаны с атомами меди координационными связями, имеющими ковалентный характер, а присоединены электростатическими силами или водородными связями.

Для получения однозначного ответа о строении $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{CO} \cdot (\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ нами был выполнен рентгеноструктурный анализ монокристаллов этого соединения.

Кристаллы были синтезированы по методике, описанной в (¹¹), они имеют темно-зеленый цвет и форму вытянутых призм. Параметры моноклинной элементарной ячейки: $a = 8,79 \pm 0,04 \text{ Å}$; $b = 14,25 \pm 0,08 \text{ Å}$; $c = 8,70 \pm 0,04 \text{ Å}$; $\beta = 109,5 \pm 0,5^\circ$. В элементарной ячейке содержатся две формульные единицы состава $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Экспериментальный материал состоял из набора отражений 5 слоевых линий типа Hkl ($H = 0-5$), всего 850 отличных от 0 рефлексов, снятых в рентгенгонометре КФОР на неотфильтрованным Mo -излучением, и разворотом нулевых слоевых линий вдоль оси b (Вайсенберг, Cu -излучение) и диагонали d_{101} (КФОР — Mo -излучение). Из анализа погасаний однозначно была определена пространственная группа $C_{2h}^5 = P2_1/a$. Интенсивности определялись визуально по шкале почернений с шагом $2^{1/4}$. При пересчете от интенсивностей к структурным факторам были учтены лорентцеский и поляризационный факторы. Поправки на поглощение не вводились.

На первом этапе исследования было построено трехмерное распределение функции Патерсона $P(uvw)$, из которого были надежно локализованы атомы меди. Из анализа функции межатомных векторов было подтверждено полученное из спектров э.п.р. указание о наличии пар близко расположенных ионов Cu^{2+} .

Дальнейшая расшифровка структуры велась суперпозиционными методами. Функция M_2 строилась по патерсоновскому пику $\text{Cu}-\text{Cu}$ между атомами, связанными центрами инверсии. Ранг M функции до 4 повышался учетом элементов симметрии группы C_{2h}^5 (15). Предварительное уточнение структуры было проведено методом наименьших квадратов, значение общей температурной поправки $B = 2,65 \text{ \AA}^2$. На этой стадии уточнения фактор сходимости $R(hkl) = 0,167$.

Структура состоит из двудерных centrosymmetрических комплексов $[\text{Cu}_2 \cdot (\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{urea}]$. Четыре

ацетат-иона являются мостиковыми и связывают два атома меди, находящиеся на расстоянии $2,637 \pm 0,003 \text{ \AA}$. Четыре атома кислорода этих ацетат-ионов образуют вокруг атома меди почти правильный квадрат (рис. 1). Расстояния $\text{Cu}-\text{O}$ находятся в пределах $2,00-2,01 \text{ \AA}$. Медь выходит из плоскости квадрата. Осевым лигандом является молекула мочевины, атом кислорода ее занимает шестую вершину координационного октаэдра меди. Расстояние $\text{Cu}-\text{O}_{\text{ur}}$ равно $2,09 \text{ \AA}$, что значительно короче расстояния $\text{Cu}-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ ($2,20 \text{ \AA}$) в структуре моногидрата ацетата меди. Угол $\text{CuO}_{\text{H}_2\text{O}}\text{C}_5$ равен $\sim 131^\circ$, что указывает на то, что связь $\text{Cu}-\text{O}_{\text{ur}}$ обусловлена sp^2 -орбиталями кислорода. Основные межатомные расстояния и валентные углы приведены в табл. 2. Вода в координацию меди не входит, а связывает системой водородных связей двудерные комплексы в цепи параллельные направлению [110].

Можно предположить, что между азотом N_1 мочевины и кислородом O_1 ацетат-группы существует внутримолекулярная водородная связь $\text{N}_1 \dots \text{H} \dots \text{O}_1 = 2,91 \text{ \AA}$. Межатомные расстояния в координированной мочеvine и расстояние $\text{Cu}-\text{O}_{\text{ur}}$ близки к расстояниям, найденным у продукта присоединения мочевины к формиату меди (16).

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность А. Б. Товбису за расчет функций минимализации и М. М. Ботошанскому, Н. В. Кострюковой и М. И. Самойлову за помощь при обработке рентгеновских экспериментальных данных.

Таблица 2

Межатомные расстояния и валентные углы в структуре $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$\text{Cu}_1 - \text{Cu}_1'$	2,637 Å	$\angle \text{Cu}_1'\text{Cu}_1\text{O}_{\text{ur}}$	$178^\circ 47'$
$\text{Cu}_1 - \text{O}_1$	2,00	$\angle \text{Cu}_1\text{O}_{\text{ur}}\text{C}_5$	$130^\circ 51'$
$\text{Cu}_1 - \text{O}_2$	2,01	$\angle \text{O}_1\text{Cu}_1\text{O}_2$	$86^\circ 29'$
$\text{Cu}_1 - \text{O}_3$	2,00	$\angle \text{O}_2\text{Cu}_1\text{O}_4$	$86^\circ 33'$
$\text{Cu}_1 - \text{O}_4$	2,01	$\angle \text{O}_4\text{Cu}_1\text{O}_3$	$92^\circ 38'$
$\text{Cu}_1 - \text{O}_{\text{ur}}$	2,09	$\angle \text{O}_3\text{Cu}_1\text{O}_1$	$91^\circ 47'$
$\text{O}_1 - \text{C}_3$	1,20	$\angle \text{Cu}_1'\text{Cu}_1\text{O}_1$	$83^\circ 45'$
$\text{O}_4 - \text{C}_3$	1,34	$\angle \text{Cu}_1'\text{Cu}_1\text{O}_2$	$85^\circ 12'$
$\text{C}_3 - \text{C}_4$	1,53	$\angle \text{Cu}_1'\text{Cu}_1\text{O}_4$	$85^\circ 04'$
$\text{O}_2 - \text{C}_1$	1,19	$\angle \text{Cu}_1'\text{Cu}_1\text{O}_3$	$84^\circ 36'$
$\text{O}_3 - \text{C}_1$	1,26	$\angle \text{O}_4\text{C}_3\text{O}_1$	$118^\circ 40'$
$\text{C}_1 - \text{C}_2$	1,55	$\angle \text{O}_1\text{C}_3\text{C}_4$	$123^\circ 07'$
$\text{C}_5 - \text{O}_{\text{ur}}$	1,27	$\angle \text{O}_4\text{C}_3\text{C}_4$	$113^\circ 37'$
$\text{C}_5 - \text{N}_1$	1,31	$\angle \text{O}_2\text{C}_1\text{O}_4$	$121^\circ 45'$
$\text{C}_5 - \text{N}_2$	1,35	$\angle \text{O}_2\text{C}_1\text{C}_2$	$123^\circ 06'$
		$\angle \text{O}_4\text{C}_1\text{C}_2$	$117^\circ 42'$
		$\angle \text{O}_{\text{ur}}\text{C}_5\text{N}_1$	$123^\circ 12'$
		$\angle \text{O}_{\text{ur}}\text{C}_5\text{N}_2$	$115^\circ 56'$
		$\angle \text{N}_2\text{C}_5\text{N}_1$	$120^\circ 43'$

Институт химии
Академии наук МССР

Институт прикладной физики
Академии наук МССР
Кишинев

Физико-технический институт
Академии наук СССР
Казань

Поступило
9 III 1971