

Ю. А. СИМОНОВ, академик АН МССР А. В. АБЛОВ, С. П. СУНЦОВА,
Л. Н. МИЛКОВА, М. А. СИМОНОВ

СТРОЕНИЕ АДДУКТОВ АНИЛИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ К КАРБОКСИЛАТАМ МЕДИ (II)

Как известно, многие аддукты воды, пиридина, хинолина, мочевины и др. к карбоксилатам меди образуют двуядерные комплексы состава $(RCOO)_4Cu_2 \cdot 2L$, где L — осевые лиганды ⁽¹⁻⁷⁾. Все эти соединения имеют магнитный момент $\mu_{эфф} = 1,40$ при комнатной температуре и своеобразный спектр э.п.р., обусловленный обменным взаимодействием близко расположенных ионов Cu^{2+} ^(8, 9). Безводные карбоксилаты меди характеризуются также аномальными магнитными свойствами. Однако спектры э.п.р. их несколько отличаются от соответствующих гидратированных солей, а именно, имеют дополнительно в области 3000 э линию, интенсивность которой падает с уменьшением температуры. Рентгеноструктурное исследование показало, что характерной особенностью безводных алканоатов является объединение димеров в бесконечные псевдополимерные цепи. В качестве осевого лиганда L выступает кислород карбоксильной группы соседнего димера ⁽¹⁰⁾.

Продукты присоединения анилина (и его производных в бензольном кольце) к карбоксилатам меди имеют спектры э.п.р., обусловленные наличием триплетного возбужденного парамагнитного состояния с $S = 1$. Было высказано предположение, что эти соединения построены из молекул, аналогичных $(CH_3COO)_4Cu_2 \cdot 2H_2O$ ⁽¹¹⁾. Вместе с тем примечательно, что параметр расщепления D в карбоксилатах меди с производными анилина ($\sim 0,13$ см⁻¹) значительно меньше, чем в алканоатах со всеми другими аксиальными лигандами, у которых $D \sim 0,3-0,4$ см⁻¹. Для аддуктов анилина и его производных к алканоатам меди величина обменного взаимодействия J также значительно уменьшена. Например, у $(CH_2ClCOO)_4Cu_2 \cdot 2H_2NC_6H_5$ ^(12, 13) она равна ~ 90 см⁻¹ по сравнению с $J \sim 350$ см⁻¹ для димерных карбоксилатов меди, у которых осевыми лигандами являются вода, пиридин или хинолин. Поскольку спектры э.п.р. позволили однозначно констатировать лишь наличие обменно-связанных пар атомов меди и ничего не говорили о деталях строения этих соединений, нами было предпринято рентгеноструктурное исследование одного из них — аддукта *n*-хлоранилина к пропионату меди. Кристаллы состава $(C_2H_5COO)_2Cu \cdot NH_2C_6H_4Cl$ принадлежат к триклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a = 12,26 \pm 0,05$; $b = 12,54 \pm 0,04$; $c = 12,63 \pm 0,07$ Å; $\alpha = 74,92 \pm 0,07$; $\beta = 124,95 \pm 0,32$; $\gamma = 106,89 \pm 0,29^\circ$. К стандартной ячейке с параметрами: $a' = 12,26$; $b' = 12,54$; $c' = 11,50$ Å; $\alpha' = 91,4$; $\beta' = 61,0$; $\gamma' = 106,9^\circ$ она сводится матрицей преобразования

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

Плотность, определенная методом флотации (в смеси толуола и бромформа), равна 1,54 г/см³, при $Z = 2$ формульных единиц состава $(C_2H_5COO)_4Cu_2 \cdot 2NH_2C_6H_4Cl$, рентгеновская плотность $\rho_{рент} = 1,49$ г/см³. Экспериментальный материал состоял из 960 независимых ненулевых отражений, снятых в рентгенодифрактометре «Sintex P1» на CuK_α -излуче-

нии методом $\theta - 2\theta$ с кристалла размером $0,1 \times 0,15 \times 0,6$ мм³. Структура решена методом тяжелого атома. На первом этапе исследования было построено трехмерное распределение функции Патерсона $P(uvw)$, на котором четко выявился параллелограмм Мамедова — Белова, что позволило принять в качестве рабочей гипотезы пространственную группу $C_i = P\bar{1}$ (¹⁴). Затем работа над структурой велась методом последовательных приближений с дальнейшим уточнением м.н.к. по программе «Кристалл» (¹⁵) до

$R = 14\%$. Проекция структуры на плоскость yz представлена на рис. 1. Принципиальным отличием этой структуры от структур типа моногидрата ацетата меди $(CH_3COO)_4Cu_2 \cdot 2H_2O$ является то, что только две карбоксильные группы выступают как *syn* — *syn* мостиковые (¹⁶) (на рис. 1 их кислороды $O_1 O_2 O_5 O_6$) и связывают Cu_1 и Cu_2 в пару атомов меди.

Две оставшиеся карбоксильные группы прикрепляются к атому меди каждая только одним кислородом. Второй атом кислорода этих групп не связан с атомом меди. Два кристаллографически независимых атома меди Cu_1 и Cu_2 имеют различную координацию. Оба они координируют по слегка искаженному квадрату по три атома кислорода трех карбоксильных ионов (Cu_1 : O_1, O_2, O_4 ; Cu_2 : O_5, O_6, O_7 с расстоянием $Cu - O$ в пределах $1,94 -$

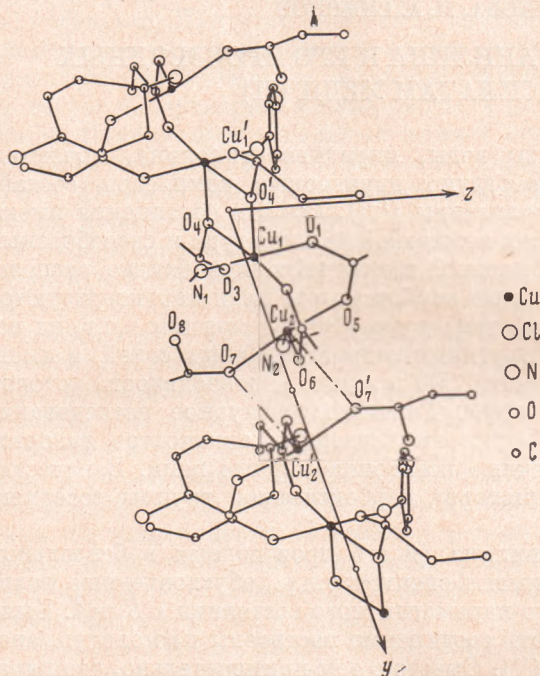


Рис. 1. Проекция структуры $(C_2H_5COO)_4Cu_2 \cdot 2n-H_2NC_6H_4Cl$ на плоскость yz (в среднем диаметре опущены бензольные кольца и этильные группы)

$1,99$ Å) и по одному атому азота молекул *n*-хлоранилина с расстоянием $Cu_1 - N_1 = 2,04$ Å; $Cu_2 - N_2 = 2,06$ Å.

Другими соседями атома меди Cu_1 является атом Cu_2 ($Cu_1 - Cu_2 = 3,22$ Å) и связанный с базисным центром инверсии в точке 000 атом O_4' ($Cu_1 - O_4' = 2,26$ Å). Таким образом, координационный многогранник атома Cu_1 можно рассматривать как искаженный октаэдр. Координационным многогранником атома Cu_2 , по-видимому, следует считать искаженную тетрагональную пирамиду, образованную атомами O_5, O_6, O_7, N_2 и Cu_1 . Другими ближайшими соседями атома Cu_2 являются атом меди Cu_2' , связанный с базисным центром инверсии в точке $0\frac{1}{2}0$ ($Cu_2 - Cu_2' = 3,39$ Å) и атом O_7' ($Cu_2 - O_7' = 2,53$ Å).

Интересным моментом является объединение двух «полуфонариков» в своеобразную тетраядерную единицу, где в качестве связывающего звена выступает мостиковый кислород, координированный у атомов меди Cu_1 и Cu_1' . Рассеяния в остатках пропионовой кислоты равны в среднем $C - C = 1,49$ Å (от $1,41$ до $1,65$ Å) и $C - O = 1,22$ Å (от $1,18$ до $1,30$ Å). Расстояния в молекуле *n*-хлоранилина близки к литературным. Средние $N - C = 1,50$ Å; $C - Cl = 1,59$ Å; $C - C = 1,42$ Å (от $1,27$ до $1,58$ Å). Такой разброс в расстояниях, по-видимому, связан с неучетом поглощения в кристалле.

В отличие от структур, описанных в (¹⁻⁷), в которых обмен может осуществляться через 4 мостиковых алканоксид-иона, в данной структуре он

осуществляется только через два пропионат-иона. Это позволяет понять особенности магнитных свойств аддукта *n*-хлоранилина к пропионату меди. Заметим также, что уменьшение параметров *D* и *J* свидетельствует в пользу косвенного характера обменного взаимодействия в аддуктах карбоксилатов меди.

Судя по спектрам э.п.р., такую же структуру должны иметь и другие соединения $\text{Cu}(\text{RCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{X}$ (¹⁷). В частности, структура подобного типа осуществляется и в продукте присоединения *n*-толуидина к пропионату меди(II). Авторы (¹⁷) трактуют эту структуру как цепочечную, где в качестве связывающего звена выступает кислород O_7 . По нашему мнению, расстояние $\text{Cu} - \text{O}_7$ слишком велико (2,53 Å) для этого.

Можно попытаться дать ответ на вопрос, почему структура аддуктов анилина к алкоаноатам меди отличается от обычных димерных алкоаноатов меди, где в качестве осевого лиганда *L* выступает вода или пиридин и т. п. Поскольку в случае присоединения NH_2 -группы осуществляется sp^3 -гибридизация, угол при атоме азота близок к 109° . Такой комплекс будет сильно искажен, так как расстояние между кислородами карбоксильных групп и углеродами бензольного кольца в положении 2 и 6 меньше, чем допустимые. При расстоянии $\text{Cu} - \text{N} = 2,2$ Å они будут равны 3,00 — 3,10 Å. Это и делает, вероятно, невозможным вхождение анилина и его производных в качестве осевого лиганда. Заместители в *o*-положении к аминогруппе анилина будут создавать еще большие препятствия для координирования этих молекул у меди. Действительно, нам не удалось получить аддукты к карбоксилатам меди с *o*-производными анилина. Пока удалось синтезировать только аддукты с *n*- и *m*-производными анилина.

Авторы выражают свою признательность акад. Н. В. Белову за любезно предоставленную возможность провести эксперимент на автодифрактометре «Sintex P1» кафедры кристаллографии Московского университета и за внимание к работе.

Институт прикладной физики и
Институт химии
Академии наук МССР
Кишинев

Поступило
5 II 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. N. van Niekerk, F. R. L. Schoening, Acta crystallogr., 6, 227 (1953).
² G. A. Barclay, C. H. L. Kennard, J. Chem. Soc., 1961, 5244. ³ F. Hanic, D. Stempelova, Acta crystallogr., 17, 633 (1964). ⁴ Т. Н. Тархова, А. В. Аблов, Кристаллография, 17, 611 (1969). ⁵ D. B. W. Yawney, R. J. Doedens, Inorg. Chem., 9, 1626 (1970). ⁶ А. В. Аблов, Ю. В. Яблоков и др., ДАН, 201, 399 (1971). ⁷ G. Davey, F. S. Stephens, J. Chem. Soc. A, 1970, 2803. ⁸ M. Kato, H. B. Jonassen, J. C. Fanning, Chem. Rev., 64, 99 (1964). ⁹ B. B. Bleaney, K. D. Bowers, Proc. Roy. Soc. A, 214, 451 (1952). ¹⁰ А. В. Аблов, Ю. А. Симонов, Т. И. Малиновский, ДАН, 171, 854 (1966). ¹¹ Ю. В. Яблоков, А. В. Аблов и др., Некоторые вопросы магнитной радиоспектроскопии и квантовой акустики. Матер. научн. конф., Казань, 1968, стр. 16. ¹² А. В. Аблов, Л. Н. Милкова, Ю. В. Яблоков, ЖНХ, 16, 341 (1971). ¹³ Ю. В. Яблоков, В. В. Гаврилов и др., ЖСХ, 12, 237 (1971). ¹⁴ X. С. Мамедов, Н. В. Белов, ДАН, 106, 462 (1956). ¹⁵ А. Б. Товбис, Б. М. Щедрин, Комплекс программ для решения задач структурного анализа кристаллов, ч. 1, М., 1968. ¹⁶ G. A. Barclay, C. H. L. Kennard, J. Chem. Soc., 1961, 3289. ¹⁷ D. B. W. Yawney, R. J. Doedens, J. Am. Chem. Soc., 92, 6350 (1970).