

УДК 548.736.3

ХИМИЯ

В. И. ИВАНОВ, Ю. А. СИМОНОВ, академик АН МССР А. В. АБЛОВ,  
Л. Н. МИЛКОВА

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА АДДУКТА  
МОЧЕВИНЫ К ДВУХЪЯДЕРНОМУ СМЕШАННОМУ  
АЦЕТАТУ — МОНОХЛОРАЦЕТАТУ МЕДИ**

Аддукты воды, пиридина, мочевины, хинолина и др. к карбоксилатам меди(II) образуют островные двухъядерные комплексы, где два атома меди связаны четырьмя одинаковыми мостиковыми карбоксилат-ионами (<sup>1-3</sup>). Идеализированная симметрия подобных комплексов  $C_4$ . В (<sup>6</sup>) было показано, что кроме димеров типа  $(RCOO)_4Cu_2 \cdot 2L$  могут быть синтезированы кристаллы, в которые входят два разных кислотных остатка. Методом электронного парамагнитного резонанса была установлена индивидуальность этих соединений (<sup>7</sup>), методом рентгенографии доказан факт существования комплексов типа  $(R_1COO)_2(R_2COO)_2Cu_2 \cdot 2L$ , где  $R_1=CH_3$ ;  $R_2=CH_2Cl$ ;  $L=OC(NH_2)_2$ ;  $\beta$ -нафтохинолин (<sup>8</sup>).

Однако в (<sup>7</sup>) нет однозначной трактовки строения смешанных кристаллов. Подобная информация могла быть получена лишь при полном рентгеноструктурном исследовании. С этой целью был выращен кристалл аддукта мочевины к смешанному ацетату — монохлорацетату меди. Для этого ацетат и монохлорацетат меди, взятые в отношении 1 : 1, растворялись в метаноле при нагревании. К образовавшемуся зеленому раствору прибавляли мочевину из расчета 1 моль на 1 г-атом меди. Спустя несколько часов выпадали ярко-зеленые хорошо ограниченные кристаллы. Химический анализ обнаружил заниженное содержание хлора, если исходить из ожидаемого состава  $(CH_3COO)_2(CH_2ClCOO)_2Cu_2 \cdot 2Urea$

Найдено %: Cu 23,44; C 22,44; H 3,62; N 10,06; Cl 10,70  
Вычислено %: Cu 23,01; C 21,75; H 3,29; N 10,14; Cl 12,83

Параметры элементарной моноклинной ячейки  $a=8,239$  (3),  $b=15,485$  (7),  $c=16,049$  (6) Å,  $\gamma=96,88$  (3)°,  $V=2032,8$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{расп}=1,77$  г/см<sup>3</sup>,  $\rho_{выч}=1,78$  г/см<sup>3</sup> при  $Z=4$  состава  $(CH_3COO)_2(CH_2ClCOO)_2Cu_2 \cdot 2OC(NH_2)_2$ .

Для полного рентгеноструктурного исследования был выбран кристалл размерами  $0,24 \times 0,27 \times 0,30$  мм<sup>3</sup>,  $\mu R=0,74$  \*. Экспериментальный материал составили 2324 независимых ненулевых рефлекса, зарегистрированных на автоматическом дифрактометре  $P1$  «Синтекс» 20:  $\theta$ -методом, с переменной скоростью сканирования 4–24 град/мин,  $K_{\alpha}$ -Mo-излучение. Отбраковывались при обработке рефлексы  $\sigma_F \geq 1/5 |F|$ . Погасания указывали на две возможные федоровские группы симметрии  $C_{2v}^2=P2_1$  и  $C_{2h}^2=P2_1/m$ . Однако для реализации столь распространенной для координационных соединений группы, как  $C_{2h}^2=P2_1/m$ , препятствовали только два зональных рефлекса — 270 и —230. Анализ трехмерного распределения функции Патерсона позволил отбросить как невозможную пространственную группу  $C_{2h}^2$ . На первом этапе исследования все расчеты велись в рамках пространственной группы  $P2_1$ .

Структура решена методом тяжелого атома. На трехмерном распределении электронной плотности, рассчитанном по фазам, определяемым двумя независимыми атомами меди  $R(hkl)=0,48$ , четко выявились все

\* Поправка на поглощение не вводилась.

Таблица I

Координаты базисных атомов и среднеквадратичные смещения э.т.к. (Å)  
в структуре аддукта мочевины к смешанному ацетату — монохлорацетату меди(II)

АТОМ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	Макс.	Средн.	Мин.
Cu <sub>1</sub>	0,2912 <sub>6</sub> (10)	0,7087 <sub>7</sub> (5)	0,3009 <sub>3</sub> (5)	0,189	0,164	0,139
Cu <sub>2</sub>	0,1965 <sub>7</sub> (10)	0,8128 <sub>6</sub> (5)	0,4160 <sub>4</sub> (5)	0,176	0,156	0,136
O <sub>1</sub>	0,3109(6)	0,6369(3)	0,3972(3)	0,251	0,196	0,189
O <sub>2</sub>	0,2481(6)	0,7212(3)	0,4933(3)	0,223	0,185	0,175
O <sub>3</sub>	0,2265(6)	0,7994(3)	0,2237(3)	0,235	0,188	0,180
O <sub>4</sub>	0,1720(6)	0,8925(3)	0,3233(3)	0,270	0,179	0,178
O <sub>5</sub>	0,0666(6)	0,6533(3)	0,3013(3)	0,255	0,194	0,180
O <sub>6</sub>	-0,0161(6)	0,7458(3)	0,3941(3)	0,248	0,221	0,155
O <sub>7</sub>	0,5020(6)	0,7818(3)	0,3149(3)	0,264	0,209	0,170
O <sub>8</sub>	0,4287(6)	0,8626(3)	0,4204(3)	0,252	0,197	0,181
O <sub>9</sub>	0,3502(6)	0,6203(3)	0,2083(3)	0,252	0,204	0,155
O <sub>10</sub>	0,1154(6)	0,9007(3)	0,5033(3)	0,279	0,186	0,138
Cl <sub>1</sub>	0,3111(9)	0,6548(4)	0,4708(5)	0,215	0,190	0,171
Cl <sub>2</sub>	0,3663(18)	0,5936(7)	0,535(7)	0,405	0,266	0,096
Cl <sub>2'</sub>	0,347(4)	0,589(2)	0,532(2)			
Cl <sub>3</sub>	0,1890(9)	0,8706(4)	0,2483(4)	0,208	0,180	0,166
Cl <sub>4</sub>	0,1711(12)	0,9426(5)	0,1871(5)	0,329	0,223	0,172
Cl <sub>5</sub>	-0,0420(9)	0,6809(4)	0,3457(5)	0,219	0,197	0,162
Cl <sub>6</sub>	-0,2160(13)	0,6367(8)	0,3354(8)	0,311	0,249	0,125
Cl <sub>6'</sub>	-0,219(3)	0,631(2)	0,364(2)			
Cl <sub>7</sub>	0,5332(9)	0,8406(5)	0,3684(5)	0,236	0,194	0,168
Cl <sub>8</sub>	0,7103(13)	0,8853(8)	0,3809(8)	0,312	0,281	0,130
Cl <sub>8'</sub>	0,702(3)	0,891(2)	0,358(2)			
Cl <sub>9</sub>	0,4457(10)	0,6306(5)	0,1496(5)	0,251	0,204	0,173
Cl <sub>10</sub>	0,0305(9)	0,8840(4)	0,5680(4)	0,205	0,195	0,170
N <sub>1</sub>	0,4598(10)	0,5692(4)	0,0948(5)	0,358	0,276	0,153
N <sub>2</sub>	0,5443(11)	0,7039(5)	0,1409(5)	0,449	0,262	0,164
N <sub>3</sub>	-0,0372(8)	0,9462(4)	0,6059(4)	0,276	0,230	0,135
N <sub>4</sub>	0,0121(10)	0,8056(4)	0,6014(4)	0,368	0,196	0,180
Cl <sub>1</sub>	0,2936(14)	0,6057(6)	0,6370(6)	0,357	0,246	0,165
Cl <sub>2</sub>	0,1357(5)	0,9085(2)	0,0843(2)	0,447	0,264	0,194
Cl <sub>3</sub>	-0,2563(10)	0,5486(6)	0,2839(6)	0,265	0,241	0,173
Cl <sub>4</sub>	0,7802(10)	0,8903(8)	0,2608(6)	0,419	0,219	0,078
H <sub>1</sub> (C <sub>4</sub> )	0,240	1,00	0,195		$\sigma = 6,5 \text{ \AA}^{-2}$	
H <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> )	0,02	0,946	0,202			
H <sub>3</sub> (N <sub>1</sub> )	0,410	0,508	0,090			
H <sub>4</sub> (N <sub>1</sub> )	0,530	0,555	0,062			
H <sub>5</sub> (N <sub>2</sub> )	0,631	0,707	0,102			
H <sub>6</sub> (N <sub>2</sub> )	0,555	0,752	0,190			
H <sub>7</sub> (N <sub>3</sub> )	-0,04	1,01	0,590			
H <sub>8</sub> (N <sub>3</sub> )	-0,120	0,940	0,650			
H <sub>9</sub> (N <sub>4</sub> )	0,07	0,760	0,590			
H <sub>10</sub> (N <sub>4</sub> )	-0,03	0,80	0,651			

основные атомы структуры. Неожиданными представились данные о распределении атомов хлора. Лишь один хлор проявился с ожидаемым весом в одной из групп  $\text{CH}_2\text{Cl}$ , другой хлор был «размазан» по остальным трем  $R(\text{CH}_2\text{Cl}$  и  $\text{CH}_3)$ . Вначале было принято, что в этих трех положениях статистически распределен второй атом хлора (с весом  $1/3$ ).

Уточнение, проведенное в рамках пространственной группы  $C_2^2$ , привело к  $R(hkl) = 0,064$ . Однако межатомные расстояния были неудовлетворительными. Анализ распределения атомов в ячейке показал, что оно весьма близко к centrosymmetricкому варианту, укладывающемуся в рамки пространственной группы  $C_{2h}^5$ .

Дальнейшее уточнение структуры проводилось в группе  $C_{2h}^5$  в анзотропном приближении по программе <sup>(9)</sup> до  $R(hkl) = 0,04$ . Уточнение кратности позиций атомов хлора показало, что в среднем по кристаллу в одной  $R$ -группе содержится целый атом хлора, а в трех остальных  $1/4$  часть его. Таким образом, на двухъядерную молекулу приходится 1,75 моно-



Таблица 2

Основные валентные углы в структуре аддукта мочевины к смешанному ацетату — хлорацетату меди (II)

Cu <sub>1</sub> —O <sub>1</sub> —C <sub>1</sub>	123,8(2)°	Cu <sub>2</sub> —O <sub>2</sub> —C <sub>1</sub>	123,6(2)°
Cu <sub>1</sub> —O <sub>3</sub> —C <sub>3</sub>	122,8(2)°	Cu <sub>2</sub> —O <sub>4</sub> —C <sub>3</sub>	122,2(2)°
Cu <sub>1</sub> —O <sub>5</sub> —C <sub>5</sub>	122,0(2)°	Cu <sub>2</sub> —O <sub>6</sub> —C <sub>5</sub>	125,9(2)°
Cu <sub>1</sub> —O <sub>7</sub> —C <sub>7</sub>	125,7(2)°	Cu <sub>2</sub> —O <sub>8</sub> —C <sub>7</sub>	121,8(2)°
O <sub>1</sub> —C <sub>1</sub> —O <sub>11</sub>	124,5(3)°	O <sub>3</sub> —C <sub>3</sub> —O <sub>1</sub>	126,0(3)°
O <sub>5</sub> —C <sub>5</sub> —O <sub>6</sub>	123,8(3)°	O <sub>7</sub> —C <sub>7</sub> —O <sub>8</sub>	123,8(3)°
O <sub>1</sub> —C <sub>1</sub> —C <sub>2</sub>	116,3(5)°	O <sub>2</sub> —C <sub>1</sub> —C <sub>2</sub>	119,1(5)°
O <sub>1</sub> —C <sub>1</sub> —C <sub>2</sub> '	114,5(8)°	O <sub>2</sub> —C <sub>1</sub> —C <sub>2</sub> '	120,9(8)°
O <sub>3</sub> —C <sub>3</sub> —C <sub>4</sub>	120,3(4)°	O <sub>4</sub> —C <sub>3</sub> —C <sub>4</sub>	113,5(4)°
O <sub>5</sub> —C <sub>5</sub> —C <sub>6</sub>	117,1(5)°	O <sub>6</sub> —C <sub>5</sub> —C <sub>6</sub>	118,6(5)°
O <sub>5</sub> —C <sub>5</sub> —C <sub>6</sub> '	109,4(8)°	O <sub>6</sub> —C <sub>5</sub> —C <sub>6</sub> '	125,8(8)°
O <sub>7</sub> —C <sub>7</sub> —C <sub>8</sub>	120,7(5)°	O <sub>3</sub> —C <sub>7</sub> —C <sub>8</sub>	115,1(8)°
O <sub>7</sub> —C <sub>7</sub> —C <sub>8</sub> '	113,1(8)°	O <sub>8</sub> —C <sub>7</sub> —C <sub>8</sub> '	122,7(8)°
C <sub>1</sub> —C <sub>2</sub> '—Cl <sub>1</sub>	117,2(5)°	C <sub>3</sub> —C <sub>4</sub> —Cl <sub>2</sub>	114,8(3)°
C <sub>5</sub> —C <sub>6</sub> '—Cl <sub>3</sub>	106,4(5)°	C <sub>7</sub> —C <sub>8</sub> '—Cl <sub>4</sub>	115,0(5)°
Cu <sub>1</sub> —O <sub>9</sub> —C <sub>9</sub>	130,4(2)°	Cu <sub>2</sub> —O <sub>10</sub> —C <sub>10</sub>	128,6(2)°
O <sub>9</sub> —C <sub>9</sub> —N <sub>1</sub>	122,2(3)°	O <sub>10</sub> —C <sub>10</sub> —N <sub>3</sub>	120,2(4)°
O <sub>9</sub> —C <sub>9</sub> —N <sub>2</sub>	120,8(4)°	O <sub>10</sub> —C <sub>10</sub> —N <sub>4</sub>	121,5(3)°
N <sub>1</sub> —C <sub>9</sub> —N <sub>2</sub>	117,0(4)°	N <sub>3</sub> —C <sub>10</sub> —N <sub>4</sub>	118,4(4)°

ет, что по-видимому, геометрию комплекса в этом случае определяют ацетатные мостики. Расстояния Cu—Cu в смешанном аддукте (2,631 Å) ближе к величине Cu—Cu=2,63 Å для аддукта ацетата меди, чем к Cu—Cu для аддукта хлорацетата меди — 2,651 Å.

Димерные молекулы связаны в кристалле в трехмерный каркас системой водородных связей, образованных за счет NH<sub>2</sub>-групп мочевины. Наиболее вероятные водородные связи и межмолекулярные контакты короче 3,20 Å представлены на рис. 1 штриховыми линиями. Из упаковки наиболее интересным представляется напряженный треугольник, образованный атомами хлора Cl<sub>1</sub>, Cl<sub>3</sub>, Cl<sub>4</sub> трех соседних молекул. Эти расстояния выделены на рис. 1 двойной штриховой линией и соответственно равны 2,08, 2,60 и 2,69 Å. Можно предположить, что при упаковке в кристалл в этом треугольнике будет находиться лишь один атом хлора, а в двух соседних молекулах в контакт с ним вступает NH<sub>2</sub>-группа ацетат-иона.

Общее положение группы C<sub>2h</sub><sup>5</sup> четырехкратное и, следовательно, на ячейку будут приходиться 4 таких «напряженных треугольника», где статистически будут отсутствовать 2 из 3 атома Cl. Однако 1,75 атома Cl не хватает для размещения по всем этим пустотам и можно предположить, что в структуре будет встречаться молекула, где три позиции в димере занимает ацетат-ион и только одну — монохлорацетат (с Cl<sub>2</sub>-атомом).

Можно отметить, что в структуре реализуется более сложное распределение кислотных остатков в (RCOO)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>, чем предполагаемые в (?).

Авторы выражают признательность Т. И. Малиновскому, Ю. В. Яблокову и Г. А. Кюссе за ценное обсуждение и полезные замечания, Л. А. Мурадян за любезно предоставленную возможность использования программ уточнения структуры и расчета разностных синтезов.

Институт прикладной физики и  
Институт химии  
Академии наук МССР  
Кишинев

Поступило  
9 VIII 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> J. N. Van Niekerk, F. R. L. Schoening, Acta crystallogr., v. 6, 227 (1953); P. de Meester, S. R. Fletcher, A. C. Skapski, J. Chem. Soc., Delton Trans., 1973, 2575. <sup>2</sup> G. A. Barclay, G. H. L. Kennard, J. Chem. Soc., 1961, 5244; F. Hanic, D. Stempelova, K. Hanicova, Acta crystallogr., v. 17, 633 (1964). <sup>3</sup> Т. Н. Тархова, А. В. Аблов, Кристаллография, т. 13, 611 (1968). <sup>4</sup> А. В. Аблов, Ю. В. Яблоков и др., ДАН, т. 201, 599 (1971). <sup>5</sup> В. И. Иванов, Ю. А. Симонов и др., Кристаллография, т. 19, № 6 (1974). <sup>6</sup> Л. Н. Милкова, Ю. В. Яблоков и др., ЖНХ, т. 16, 3062 (1971). <sup>7</sup> Ю. В. Яблоков, В. В. Гаврилов и др., ДАН, т. 199, 159 (1971). <sup>8</sup> А. В. Аблов, В. И. Иванов и др., ЖНХ, т. 19, № 10 (1974). <sup>9</sup> Л. А. Мурадян, В. И. Симонов, Кристаллография, т. 18, 75 (1973).