

УДК 548.735+546.48'141-386

ХИМИЯ

Г. Ф. ВОЛОДИНА, Л. И. КАБАЧЕНКО, академик АН МССР А. В. АБЛОВ,
В. Я. ИВАНОВА

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПРОДУКТА ПРИСОЕДИНЕНИЯ м-БРОМАНИЛИНА К БРОМИДУ КАДМИЯ

Продукты присоединения анилина и его однозамещенных в бензольном кольце производных к галогенидам кадмия очень разнообразны по своему составу (1). Иодиды кадмия, как правило, образуют только диамины, бромиды и хлориды могут присоединить 1, 2, 1½, 2½, ¾ молекул амина в расчете на один атом металла. С целью выяснения причин, вызывающих такое разнообразие типов аддуктов, проводится рентгеноструктурное исследование некоторых из них.

В данной работе изучено соединение $\text{CdBr}_2 \cdot 2\text{м-BrC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$; кристаллы его — бесцветные тонкие длинные хрупкие пластинки, которые самопроизвольно изгибаются со временем и очень легко раскалываются параллельно оси моноклинности. Параметры элементарной ячейки определены из рентгенограмм вращения и вейсенбергограмм (эквивалентный гониометр, Си-излучение): $a=15,59 \pm 0,01$; $b=4,38 \pm 0,01$; $c=13,08 \pm 0,01$ Å; $\beta=107,5^\circ$; $d_{\text{плнк}}=2,43$ г/см³ (в толуоле); $d_{\text{вмч}}=2,42$ г/см³; $Z=2$.

Монокристалл, пригодный для съемки, найден с большим трудом; выше третьей слоевой линии получить развертки не удалось — он расщепился на множество волокон. Экспериментальный материал составляют развертки нулевой — третьей слоевых линий вращения вокруг оси b и нулевой вокруг оси c . Интенсивности рефлексов оценивались визуально марками почернения с шагом 2^{1/2}, использовался метод кратных пленок. Поглощение не учитывалось. Наблюдаемые погасания рефлексов типа $h0l$ с $h+l=2n+1$, предполагают две пространственные группы Pc или $P2/c$.

Расшифровка структуры начата с построения проекций функции Патерсона $P(w, u)$ и $P(u, v)$. Характерное расположение пиков (2), отвечающих векторам $\text{Cd}-\text{Br}$ и $\text{Br}-\text{Br}$ на проекции $P(w, u)$, указывало на centrosимметричное размещение атомов Br. Поэтому мы сочли возможным определение структуры вести в centrosимметричной пространственной группе $P2/c$, а окончательный ее выбор отложить до полного решения структуры. Из анализа проекций $P(w, u)$, $C_1(w, u)$, $P(u, v)$ определены координаты атомов Cd в частном положении на двойной оси и двух атомов Br. Из построенных по этим атомам проекций электронной плотности $\sigma(z, x)$, $\sigma(x, y)$, $S_1(z, x)$, $C_1(z, x)$ намечены положения легких атомов молекулы м-броманилина и найден мотив структуры. Координаты всех атомов уточнялись затем серией обычных и взвешенных синтезов по массивам $F^2_{h0l-h2l}$.

На этой стадии работы мы вернулись к вопросу о пространственной группе. Был проведен статистический тест R -факторов по Гамильтону (3). Уточнение методом наименьших квадратов (м.н.к.) координатных и изотропных температурных параметров по 1102 $F^2_{h0l-h2l}$ (программа математического отдела ИХФ АН СССР, БЭСМ-4) с наложенными связями и без них дало следующие результаты: в centrosимметричном варианте $R=0,185$ и 0,183, в ацентричном $R=0,178$ и 0,178. Число уточняемых параметров равно соответственно 38 и 76, тогда в выражениях Гамильтона (3) обобщенными R -фактор — $R_{38,1097, \alpha}$. Отношение R -факторов для уточнения со связями R равняется 1,0364, и centrosимметричный вариант может быть

отброшен уже на уровне $\alpha=0,5\%$. При уточнении без связей $R=1,0229$, и в этом случае гипотеза центросимметричности верна лишь на 7–8%, т.е. ее также можно отбросить. Экспериментальные точки кривой $N(z)$, построенной по методу Хоуэлса и др. (4) для интенсивностей зоны рефлексов $h3l$, приближаются к ацентричной теоретической кривой (рис. 1). Поправка на «тяжелый» атом Cd по Симу (5) в присутствии четырех атомов брома не-

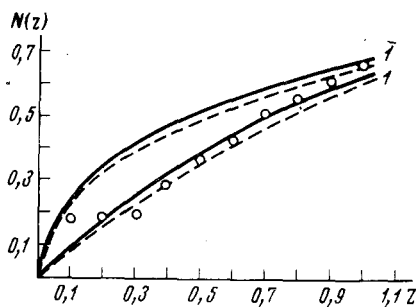


Рис. 1. Сравнение экспериментальных точек кривой $N(z)$ рефлексов $h3l$ -зоны с теоретическими по (4) (сплошные) и (5) (штриховые линии)

повторен цикл уточнения структуры: сначала по соответствующим взвешенным проекциям, а затем координаты и изотропные температурные поправки каждого атома уточнены м.п.к. по массиву $F_{hol-h3l}^2$. Окончательный R -фактор по координатам табл. 1 равен 0,17.

На рис. 2 представлена проекция структуры $CdBr_2 \cdot 2m-BrC_6H_4NH_2$ в направлении оси c . Атом кадмия координирует два брома и атомы азота аминногрупп двух молекул m -броманилина. Среднее расстояние $Cd-N = 2,29 \text{ \AA}$ больше суммы их ковалентных радиусов ($2,23 \text{ \AA}$). Расстояния $Cd-Br_{1,2} = 2,75 \text{ \AA}$ — промежуточные между суммой ковалентных ($2,62 \text{ \AA}$) и ионных

Таблица 1

Координаты базисных атомов структуры $CdBr_2 \cdot 2m-BrC_6H_4NH_2$

АТОМЫ	x/a	y/b	z/c	B_j	АТОМЫ	x/a	y/b	z/c	B_j
Cd	0,008	0,077	0,255	3,7	C ₄	0,370	-0,35	0,497	2,5
Br ₁	0,084	-0,365	0,161	3,1	C ₅	0,298	-0,40	0,552	5,7
Br ₂	-0,063	-0,367	0,354	4,2	C ₆	0,229	-0,22	0,538	6,2
Br ₃	0,427	-0,108	0,319	5,9	C ₇	-0,203	0,05	0,065	1,5
Br ₄	-0,415	-0,194	0,162	5,9	C ₈	-0,250	0,02	0,132	7,2
N ₁	0,128	0,17	0,400	4,9	C ₉	-0,331	-0,15	0,087	2,4
N ₂	-0,118	0,18	0,112	4,6	C ₁₀	-0,336	-0,32	0,006	4,2
C ₁	0,207	0,00	0,442	6,6	C ₁₁	-0,288	-0,30	-0,062	0,9
C ₂	0,261	0,01	0,373	5,3	C ₁₂	-0,207	-0,13	-0,023	1,6
C ₃	0,347	-0,16	0,402	5,3					

($2,92 \text{ \AA}$) радиусов. Таким образом, координационное число кадмия равно четырем, координационный полиэдр — неправильный тетраэдр (табл. 2). Положение и разворот координированных молекул m -броманилина в тетраэдрических комплексах $CdBr_2 \cdot 2m-BrC_6H_4NH_2$ подобны найденным в структурах: иодида кадмия с анилином $CdJ_2 \cdot 2C_6H_5NH_2$ (6), хлорида кадмия с имидазолин-2-тионом, $Cd[SC(NHCH_2)_2]_2Cl_2$ (7) и хлорида кобальта с p -толуидином $CoCl_2 \cdot 2n-H_3CC_6H_4NH_2$ (8).

Средние межатомные расстояния в молекулах m -броманилина: $C-C$ $1,41 \text{ \AA}$ (разброс $1,30-1,54 \text{ \AA}$), $C-N$ $1,40 \text{ \AA}$, $C-Br$ $1,88 \text{ \AA}$, что в пределах найденных ранее (9–12).

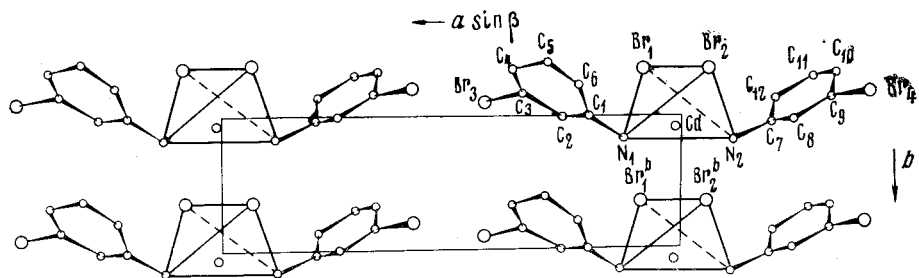


Рис. 2. Проекция структуры $\text{CdBr}_2 \cdot 2m\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ вдоль $[001]$; комплексы, связанные плоскостью с исходными, не показаны

Расстояния $\text{Cd}-\text{Br}_1^b$ и $\text{Cd}-\text{Br}_2^b$ равны 3,12 Å; большему их сближению и образованию октаэдрического окружения кадмия, аналогично структуре дициридата бромистого кадмия⁽¹³⁾, по-видимому, препятствуют крупные атомы брома координированных молекул *m*-броманилина. В то же время расстояния $\text{Cd}-\text{Br}_{1,2}^b$ значительно меньше суммы ковалентного радиуса Cd (1,48 Å) и межмолекулярного радиуса Br (1,95 Å) — 3,43 Å. Это, вероятно, объясняется тем, что между Cd и $\text{Br}_{1,2}^b$ существует дополнительное взаимодействие, подобное контактам $\text{Hg} \dots \text{Cl} = 3,25$ Å, удерживающим линейные молекулы HgCl_2 в структуре HgPu_2Cl_2 ⁽¹⁴⁾. Укорочены и контакты азот—бром: $\text{N}_{1,2}-\text{Br}_1^b$, равны 3,50–3,62 Å; по оси *z* ближайшие к азоту атомы брома находятся на расстоянии 3,9 Å.

Близость к кадмию атомов брома соседнего комплекса приводит к тому, что вдоль оси *b* молекулярной структуры $\text{CdBr}_2 \cdot 2m\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ выделяются ряды более прочно связанных комплексных молекул, наличие которых и объясняет свойство кристалла раскалываться в параллельном им направлении.

Структуру $\text{CdBr}_2 \cdot 2m\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ можно рассматривать как промежуточную между собственно молекулярной, островной, где дискретные тетраэдрические комплексы связаны только слабыми межмолекулярными силами, и цепочечной с бесконечными колонками Cd-октаэдров.

Институт химии
Академии наук МССР
Кишинев

Поступило
14 III 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Аблов, В. Я. Иванова, ЖНХ, т. 6, 883 (1961). ² X. С. Мамедов, Н. В. Белов, ДАН, т. 106, 462 (1956). ³ W. C. Hamilton, Acta crystallogr., v. 18, 502 (1965). ⁴ E. R. Howells, D. C. Phillips, D. Rogers, Acta crystallogr., v. 3, 210 (1950). ⁵ J. A. Sim, Acta crystallogr., v. 11, 123 (1958). ⁶ А. В. Аблов, Т. И. Малиновский, ДАН, т. 132, 336 (1960). ⁷ L. Cavalca, P. Domiano et al., Chem. Commun., v. 18, 1136 (1968). ⁸ Г. Б. Бокуй, Т. И. Малиновский, А. В. Аблов, Кристаллография, т. 1, 49 (1956). ⁹ C. Stålhandske, Acta chem. scand., v. 26, 3029 (1972). ¹⁰ A. C. Skapski, J. L. Stevenson, J. Chem. Soc., Perkin Trans., Part 2, 1973, 1197. ¹¹ N. J. James, J. B. Williams, Acta crystallogr., v. B. 29, 1172 (1973). ¹² Ю. А. Симонов, А. В. Аблов и др., ДАН, т. 211, 611 (1973). ¹³ Т. И. Малиновский, Ю. А. Симонов, ДАН, т. 147, 96 (1962). ¹⁴ D. Jrdenic, J. Krstanovic, Ark. Kemi, v. 27, 143 (1955).

* Индекс *b* означает сдвиг атома на трансляцию вдоль оси моноклинности.