

Ю. А. СИМОНОВ, Л. Н. МИЛКОВА,
академик АН МолдССР А. В. АБЛОВ, Т. И. МАЛИНОВСКИЙ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА АДДУКТА β -ПИКОЛИНА К МОНОХЛОРАЦЕТАТУ МЕДИ(II)

В двухъядерных аддуктах воды, пиридина, мочевины и т. д. к ацетату меди расстояние Cu—Cu близко к 2,64 Å. Авторы работы (¹), исследуя строение аддукта α -пиколина к монохлорацетату меди, установили увеличение этого расстояния до 2,745 Å и отнесли этот эффект за счет замены в метильной группе ацетат-иона одного атома водорода на электроотрицательный атом хлора. Нами было проведено изучение строения аддуктов мочевины к замещенным ацетатам меди — $(RCOO)_4Cu_2 \cdot 2Urea$, где $R=CH_3$, $(C_6H_5CH_2)$, CH_2Cl , CH_2F , и было обнаружено монотонное увеличение расстояния Cu—Cu с ростом электроотрицательности заместителя в метильной группе (^{2–5}). Однако этот эффект не был столь значителен, как в (¹). Лишь при замене атома водорода на сильно электроотрицательный фтор нами обнаружено увеличение расстояния Cu—Cu до 2,67 Å.

Естественно было отнести увеличение расстояния Cu—Cu в структуре аддукта α -пиколина к монохлорацетату меди за счет влияния осевого лиганда. При координировании любого L существенны два фактора — его электронное строение и те стерические эффекты, которые возникают при его координировании. Нами было исследовано строение аддукта β -пиколина к монохлорацетату меди. Электроно-дающие свойства этого осевого лиганда не отличаются существенно от его α -изомера, однако в этом случае не имеется тех стерических затруднений, которые создает метильная группа в α -положении. Кристаллы темно-зеленого цвета получены по методике (⁶). Параметры моноклинной ячейки аддукта β -пиколина к монохлорацетату меди: $a=8,282(3)$, $b=8,308(4)$, $c=21,057(6)$ Å; $\gamma=114,61(3)^\circ$, $Z=2$ димерным единицам на ячейку. Пространственная группа $C_{2h}^5=P2_1/b$. Экспериментальный материал составили 1354 структурные амплитуды, полученные на Mo K_α излучении в автоматическом четырехкружном дифрактометре $\theta-2\theta$ методом с переменной скоростью сканирования $\dot{\sigma}=24$ град/мин. Всего получено $1160 |F_{hkl}| \geq 3\sigma_{F_{hkl}}$.

Структура решена методом тяжелого атома и уточнена в анизотропном приближении до R -фактора 4,70%. Атомы водорода были локализованы из разностных фурье-синтезов. Все расчеты проведены по комплексу программ «Кристалл» (⁷) на ЭВМ типа БЭСМ-4 М в вычислительном центре Института математики АН МССР. Позиционные параметры базисных атомов структуры приведены в табл. 1, параметры атомов водорода — в табл. 2, а в табл. 3 даны коэффициенты анизотропных тепловых колебаний атомов и полуоси эллипсоидов тепловых колебаний (э.т.к.).

Молекулярная структура соединения представлена на рис. 1, где приведены наиболее важные расстояния и углы. Два связанных центром инверсии атома меди находятся на расстоянии 2,685(2) Å и объединены в димер четырьмя мостиковыми карбоксильными группами. Расстояние Cu—O лежит в пределах от 1,968 до 1,980 Å. Четыре атома кислорода разных карбоксильных групп находятся в плоскости, атом меди выходит из этой плоскости в сторону осевого лиганда на 0,228 Å. Расстояние Cu—N равно 2,269(4) Å, что в пределах ошибки не отличается от соответствующего расстояния в структуре аддукта α -пиколина к монохлорацетату

Координаты базисных атомов в структуре
(CH₂ClCOO)₄Cu₂·2β-C₅H₄NCH₃

Атом	x/a	y/b	z/c
Cu	-0,0373(1)	0,0635(1)	0,05395(5)
Cl ₁	0,5852(4)	0,4343(4)	0,0916(2)
Cl ₂	-0,2711(4)	0,3509(5)	-0,1277(2)
O ₁	0,2229(8)	0,1966(9)	0,0580(3)
O ₂	0,2862(9)	0,0875(9)	-0,0300(3)
O ₃	-0,0504(10)	0,2494(9)	-0,0011(3)
O ₄	0,0104(10)	0,1413(9)	-0,0907(3)
N	-0,0973(10)	0,1512(9)	0,1443(3)
C ₁	0,3254(10)	0,1774(10)	0,0187(4)
C ₂	0,5265(13)	0,2888(12)	0,0259(5)
C ₃	-0,0256(14)	0,2496(16)	-0,0591(5)
C ₄	-0,0516(12)	0,3953(11)	-0,0964(5)
C ₁₁	0,0370(15)	0,2384(14)	0,1854(5)
C ₂₂	-0,1041(15)	0,2876(16)	0,2447(5)
C ₃₃	-0,1765(16)	0,2472(15)	0,2611(5)
C ₄₄	-0,3116(16)	0,1590(14)	0,2184(5)
C ₅₅	-0,2650(14)	0,1117(13)	0,1611(5)
C ₆₆	-0,5016(17)	0,1151(18)	0,2341(7)

Таблица 2

Координаты атомов водорода в структуре (CH₂ClCOO)₄Cu₂·2β-NC₆H₇
(всем атомам водорода приписан изотропный температурный фактор 6,5 Å²)

Атом	x/a	y/b	z/c	Атом	x/a	y/b	z/c
H ₁ (C ₁₁)	0,180	0,240	0,175	H ₇ (C ₆₆)	-0,560	0,120	0,210
H ₂ (C ₂₂)	0,090	0,372	0,283	H ₈ (C ₂)	0,610	0,230	0,040
H ₃ (C ₃₃)	-0,235	0,308	0,305	H ₉ (C ₂)	0,590	0,355	-0,025
H ₄ (C ₅₅)	-0,355	0,070	0,120	H ₁₀ (C ₄)	-0,030	0,480	-0,090
H ₅ (C ₆₆)	-0,520	0,170	0,270	H ₁₁ (C ₄)	0,020	0,420	-0,140
H ₆ (C ₆₆)	-0,570	-0,020	0,260				

Таблица 3

Коэффициенты β·10⁴ анизотропных тепловых колебаний и оси э.т.к.
структуры (CH₂ClCOO)₄Cu₂·2β-NC₆H₇

Атом	β ₁₁	β ₂₂	β ₃₃	β ₁₂	β ₂₃	β ₁₃	Оси э.т.к. (Å)		
							макс.	средн.	мин.
Cu	101(2)	56(2)	9(0)	62(3)	-4(1)	4(1)	0,174	0,145	0,123
Cl ₁	158(6)	213(7)	34(1)	48(11)	-55(4)	-48(4)	0,304	0,278	0,160
Cl ₂	190(6)	281(8)	29(1)	239(12)	16(4)	-34(4)	0,290	0,271	0,183
O ₁	134(12)	197(14)	18(2)	123(22)	-2(10)	2(8)	0,244	0,202	0,195
O ₂	146(13)	161(16)	19(2)	100(24)	-2(9)	-1(8)	0,243	0,205	0,187
O ₃	229(17)	78(13)	17(2)	140(25)	-2(8)	-1(8)	0,259	0,194	0,139
O ₄	225(16)	106(13)	17(2)	188(25)	6(8)	21(8)	0,259	0,190	0,153
N ₁	128(15)	118(15)	14(2)	116(25)	-12(9)	-3(8)	0,197	0,186	0,166
C ₁	142(20)	107(20)	18(2)	140(33)	19(12)	12(12)	0,218	0,189	0,154
C ₂	124(20)	194(27)	24(3)	114(38)	-28(14)	-21(12)	0,259	0,222	0,180
C ₃	155(18)	32(16)	11(2)	-3(27)	9(11)	-21(11)	0,245	0,148	0,091
C ₄	250(24)	56(21)	19(3)	111(38)	10(12)	-45(12)	0,234	0,188	0,110
C ₁₁	220(25)	70(20)	14(3)	91(37)	-10(12)	-19(12)	0,263	0,179	0,138
C ₂₂	193(26)	225(28)	17(3)	134(44)	-22(14)	-27(14)	0,269	0,246	0,177
C ₃₃	233(30)	176(26)	18(3)	212(46)	-16(15)	27(15)	0,275	0,227	0,187
C ₄₄	230(27)	116(22)	20(3)	145(40)	-9(13)	29(14)	0,272	0,204	0,167
C ₅₅	165(23)	181(21)	14(3)	190(40)	-5(12)	2(12)	0,234	0,197	0,177
C ₆₆	219(29)	311(34)	36(4)	201(51)	-59(20)	58(18)	0,356	0,273	0,185

туру можно рассматривать как чисто молекулярную, где отдельные комплексы связаны слабым ван-дер-ваальсовским взаимодействием.

Авторы выражают свою признательность Ю. В. Яблокову за обсуждение проблемы и В. И. Иванову за помощь в подготовке кристалла к эксперименту.

Институт прикладной физики
Институт химии
Академии наук МолдССР
Кишинев

Поступило
24 II 1976

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. Davey, F. S. Stephens, J. Chem. Soc., A, 1970, 2803. ² А. В. Аблов, Ю. В. Яблоков и др., ДАН, т. 201, в. 3, 599 (1971). ³ В. И. Иванов, Ю. А. Симонов и др., Координационная химия, т. 2, в. 3, 416 (1976). ⁴ В. И. Иванов, Ю. А. Симонов и др., Кристаллография, т. 19, в. 6 (1974). ⁵ Ю. А. Симонов, В. И. Иванов и др., Координационная химия, т. 1, в. 5 (1975). ⁶ А. В. Аблов, Л. Н. Милкова, Ю. В. Яблоков, ЖНХ, т. 14, в. 3, 686 (1969). ⁷ Л. А. Мурадян, В. И. Симонов, Кристаллография, т. 18, 75 (1973). ⁸ Т. Н. Тархова, А. В. Аблов, Кристаллография, т. 13, 611 (1968).