Доклады Академии Наук СССР
1951. Том LXXXI, № 5

ХИМИЯ

Е. А. ШУГАМ

К ВОПРОСУ О СТРОЕНИИ ВНУТРИКОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 12 X 1951)

Большинство аналитических реакций на катионы основано на образовании окрашенных и малорастворимых внутрикомплексных соединений. Однако, несмотря на широкое использование этих соединений в химической практике, их строение и природа химических связей изучены очень мало. Большинство структурных работ в этой области ограничивается определением пространственной группы ([1]). Из этих данных известно, что молекулы бициклических внутрикомплексных соединений имеют, как правило, транс-конфигурацию и плоское расположение валентностей металла. Из теоретических соображений на основании валентного состояния металла dsp^2 в этих соединениях можно предполагать, что четыре атома, окружающие атом металла, должны располагаться вокруг него на равных расстояниях по вершинам квадрата. Однако это предположение не получило пока экспериментального подтверждения в группе внутрикомплексных соединений.

В нашей работе мы исследовали структуру кристалла ацетилацетоната меди, определили расстояния Cu — O и сделали заключение о характере этих связей, замыкающих цикл и в некоторой степени определяющих свойства внутрикомплексных соединений.

Кристаллы ацетилацетоната меди, представляющие собой тонкие иголочки голубого цвета, были получены нами медленным охлаждением горячего раствора в хлороформе. Съемки проводились на Cu — K_α излучении. Все кристаллы вследствие недостаточной совершенности давали ограниченное поле рефлексов. Исследование структуры проводилось методом трехмерных плоских и линейных сечений электронной плотности. Координаты уточнялись путем последовательных приближений. В этих расчетах было использовано 314 отражений типа *hkl*. Знаки большей части отражений определяются только атомами меди, находящимися в частных положениях — центрах симметрии, и не зависят от положения легких атомов.

В результате исследования были получены следующие межатомные расстояния в молекуле ацетилацетоната меди: $O_1 - Cu = 1{,}94$ Å, $Cu - O_4 = 1{,}88$ Å, $O_1 - C_5 = 1{,}25$ Å, $O_4 - C_7 = 1{,}30$ Å, $C_5 - C_6 = 1{,}38$ Å, $C_6 - C_7 = 1{,}44$ Å, $C_2 - C_5 = 1{,}60$ Å, $C_3 - C_7 = 1{,}58$ Å (см. рис. 1). Расстояния $C_5 - C_6$ и $C_6 - C_7$ близки к расстоянию C — C в бензоле (1,40 Å), $O_1 - C_5$ и $O_4 - C_7$ — к расстоянию C — O в мочевине и ряде других соединений, содержащих карбонильную группу (1,25 — 1,27 Å). При проведении нами расчетов по методу последовательных приближений расстояние $Cu - O_1$ постепенно уменьшалось, а расстояние $Cu - O_4$ увеличивалось, т. е. значения этих расстояний сближались. Повидимому, при наличии большего числа отражений, чувствительных к

положению легких атомов, можно было бы получить значения расстояний, более близкие друг к другу. Расхождения в расстояниях соответственных пар атомов мы считаем ошибками опыта, а не реальными соотношениями в молекуле. В противном случае более короткому расстоянию $O_1 - C_5$ должно было бы отвечать более короткое расстояние $C_6 - C_7$, чего на самом деле не наблюдается.

Отсюда можно сделать вывод, что средняя относительная ошибка определения межатомных расстояний равна $\pm 0{,}03$ Å, что согласуется с точностью определения расстояний в большинстве исследований кристаллов с ограниченным полем рефлексов. Следовательно, соответственные расстояния в молекуле ацетилацетоната меди равны друг другу. Расстояния Cu — O также равны друг другу и имеют величину $1{,}91 \pm 0{,}03$ Å. Это значение близко к сумме ковалентных радиусов атомов меди и кислорода (1,85 Å). Угол O_1CuO_4 равен 93°, т. е. близок к теоретическому значению 90°. Все связи Cu — O в молекуле ацетилацетоната меди равноценны и по своему характеру ковалентны. Мы не распространяем этого вывода на другие внутрикомплексные соединения. Возможно, что аналогичные расстояния в других случаях в зависимости от природы атомов, связанных с атомами металла, и от характера всей органической части молекулы могут и не быть равноценными.

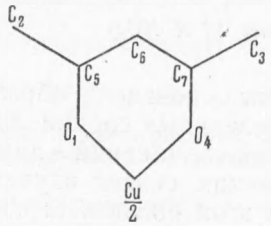

Рис. 1

Для внутрикомплексных солей ацетилацетона наш вывод подтверждается спектральными и химическими данными. Д. Н. Шигорин ([2]) показал наличие частот связей C = O и O — H в инфракрасных спектрах ацетилацетона. В подобных спектрах ацетилацетонатов различных металлов ([3]) частота карбонильной связи не найдена, а частота связи C — O несколько изменяется, повидимому, под воздействием связи O — металл.

А. Н. Несмеянов с сотр. ([4]), изучая подвижность атомов водорода метиленовой группы в ацетилацетоне, показал, что она резко падает при переходе к внутрикомплексным ацетилацетонатам. Это изменение в свойствах связано с перестройкой химических связей в молекуле, вероятно, с их выравниванием, как это можно заключить из спектральных данных.

Значение расстояния химических связей Cu — O и самый факт направленности этих связей отражает их ковалентный характер. Как указывают А. П. Терентьев и Е. Г. Рухадзе ([5]), определенная направленность подобных связей во внутрикомплексных соединениях объясняет устойчивость именно 5- и 6-членных циклов, в которых, вероятно, имеются наиболее благоприятные геометрические условия сохранения углов и расстояний, требуемых ковалентной связью.

В заключение автор благодарит проф. Г. С. Жданова за ряд ценных советов и интерес к работе.

Всесоюзный научно-исследовательский институт химических реактивов

Поступило 3 VIII 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] E. G. Cox, Journ. Chem. Soc., 731 (1935). [2] Д. Н. Шигорин, ЖФХ, **23**, 505 (1949). [3] C. Duval and R. Freymann, C. R., **231**, 272 (1950). [4] А. Н. Несмеянов, Д. Н. Курсанов, Г. А. Смолина и З. Н. Парнес, Уч. зап. МГУ, в. 132, 62 (1950). [5] А. П. Терентьев и Е. Г. Рухадзе, там же, в. 132, 197 (1950).