

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК

КИЕВ — 1988

УДК 546.742.386

ОБНАРУЖЕНИЕ *цис*-, *транс*-ИЗОМЕРИИ У БИС-МОНОЭТАНОЛЯТА МЕДИ (II)

М. В. Артеменко, Э. П. Кузнецова, В. В. Фоменко

В работе [1] был описан способ синтеза бис-моноэтанолата меди (II). Поскольку выход этого координационного соединения по методике, приведенной в работе, сравнительно мал, усилия были направлены на то, чтобы разработать новый, более удобный вариант синтеза (позволяющий увеличить выход продукта реакции).

В ходе разработки нового варианта синтеза было обнаружено, что бис-моноэтанолат Cu(II) существует в двух формах: игольчатой и пластинчатой. На основании этого возникло предположение, что в этом случае мы имеем дело с *цис*-, *транс*-изомерией, что теоретически возможно при плоскостном строении четырехкоординационных соединений меди. В литературе описан лишь один случай этого вида изомерии для бис-гликолята меди (II) [2].

Игольчатую форму бис-моноэтанолата Cu(II) получали следующим образом. К 3 г малахита добавляли по каплям при перемешивании водного раствора (1:1) 5,5 мл моноэтанолamina, после тщательного перемешивания реакционную смесь оставляли на 1—2 ч при комнатной температуре, а затем избыток малахита отделяли. К фильтрату добавляли диметилформамид до появления кристаллической фазы. Кристаллы голубого цвета отделяли, промывали диметилформамидом, а затем эфиром, высушивали при комнатной температуре до постоянного веса и анализировали.

Найдено, %: Cu 31,53; N 13,68. Вычислено, %: Cu 31,48; N 13,88.

Кристаллы пластинчатой формы фиолетового цвета могут быть получены из игольчатой формы, если иголки растворить в метаноле, а раствор упаривать при температуре 60—70°C до появления кристаллов, которые затем отделить, последовательно промыть небольшими порциями бутилового спирта и эфира. Такие же кристаллы легко образуются, если к 3 г малахита добавить 5,5 мл моноэтанолamina, разбавленного водой 1:1, смесь нагреть на водяной бане в течение часа при 60—70°C, а затем отделить избыток малахита. Фильтрат, в котором находится координационное соединение, упаривать при той же температуре до начала кристаллизации. После охлаждения маточного раствора кристаллы отделить и обработать их, как указано выше.

Найдено, %: Cu 31,34; N 13,73. Вычислено, %: Cu 31,48; N 13,88.

Результаты анализа иголок и пластинок показали, что игольчатые и пластинчатые кристаллы имеют одинаковый состав, однако различаются по кристаллической форме и окраске. Эти формы моноэтанолата Cu(II) различаются также растворимостью в метаноле (в воде растворяются практически безгранично). При 25°C в 100 мл метанола растворяется 37 г игольчатой формы моноэтанолата Cu(II) и только 9,4 г пластинчатой формы.

Чтобы выяснить, сохраняется ли различие между обеими кристаллическими модификациями моноэтанолата Cu(II) в растворе, были поставлены опыты с определением растворимости смесей обеих форм. Если обе модификации представляют собой устойчивые геометрически изомерные формы, растворимость смешанной пробы должна быть равна сумме растворимости обоих компонентов смеси. Опыты показали, что значение растворимости через час занимает промежуточное положение в ряду растворимости чистых компонентов, далее растворимость уменьшается, достигая в пределе растворимости пластинчатой формы. Это постепенное уменьшение растворимости не может быть вызвано ничем иным, как постепенной изомеризацией, т. е. переходом игольчатой формы в пластинчатую. Из этого также следует, что пластинчатая форма более стабильна при комнатной температуре. Заключение о том, что в данном случае наблюдается диморфизм, маловероятно, так как речь идет о соединении, однотипном с бис-гликолятом Cu(II) , для которого строго доказано плоскостное строение и наличие *цис*-, *транс*-изомерии, хотя один из изомеров легко превращается в другой.

В дополнение к препаративным исследованиям были сняты дифрактограммы и произведен их анализ. Дифрактограммы твердых продуктов записаны на дифрактометре ДРОН УМ-1. В обоих образцах обнаружено две фазы, относительное содержание которых менялось в зависимости от условий проведения синтеза. Отмечено, что одна из фаз представляет собой вещество, дающее на рентгенограмме точно выраженную текстуру, характерную для слоистой упаковки элементов этой структуры, что свидетельствует в пользу плоскостной конфигурации вещества.

Это нашло подтверждение при исследовании образцов под микроскопом (БИОЛАМ Р-1) с увеличением в 1350 раз. При наблюдении в поле зрения микроскопа обнаружено, что в составе исследуемых продуктов имеются два вида кристаллов: тонкие пластинчатые фиолетовые

кристаллы, составляющие основную массу (образцы фиолетового цвета), и синие кристаллы в значительно меньшем количестве. Если эти кристаллы при комнатной температуре растворить в воде и из концентрированного водного раствора осадить их диметилформамидом, то кристаллизуются игольчатые кристаллы. Этот продукт под микроскопом выглядит однородным и состоит почти полностью из голубых кристаллов.

Межплоскостные расстояния и относительные интенсивности дифракционных максимумов для изомеров бис-моноэтанолята меди (II)

Фаза I (транс-форма), фиолетовые кристаллы				Фаза II (цис-форма), голубые кристаллы			
d/n , Å	$I_{отн}$	d/n , Å	$I_{отн}$	d/n , Å	$I_{отн}$	d/n , Å	$I_{отн}$
8,723	100	1,9073	0,5	4,332	14	2,0579	5
4,589	0,6	1,7611	0,1	4,183	100	2,0359	6
3,5786	0,1	1,7467	0,8	3,969	87	1,9893	5
2,8956	4	1,5051	0,2	3,453	6	1,9458	5
2,8173	0,1	1,4894	0,2	3,0851	5	1,9279	5
2,7532	0,2	1,4543	1,2	3,0440	3	1,5469	4
2,6217	0,1	1,3628	0,1	2,6984	4		
2,3382	1	1,2917	0,3	2,4257	9		
2,2012	0,2	1,2815	0,3	2,3921	16		
2,1829	0,7	1,2460	0,4	2,0923	5		
2,1580	0,3						

В таблице приведены данные о межплоскостных расстояниях и относительных интенсивностях дифракционных максимумов, относящихся к различным формам кристаллов.

Анализируя полученные результаты, можно прийти к заключению, что бис-моноэтанолят Cu(II), как и бис-гликоколят Cu(II), имеет плоскостное строение и существует в транс- и цис-формах, из которых более устойчивой является транс-форма.

1. Артеменко М. В. Взаимодействие гидроокиси и окиси меди с моноэтаноламинами и диэтаноламинол // Укр. хим. журн.—1963.—29, № 6.— С. 573—576.
2. Гринберг А. А., Гольбрайх Э. Е. К вопросу о свойствах гликоколята меди // Журн. общ. химии.—1941.—11, вып. 12.— С. 1039—1042.

Киев. технол. ин-т пищ. пром-сти

Поступила 01.07.86