

УДК 541.49:548.736

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА АДДУКТОВ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА И ГЕКСАФТОРАЦЕТИЛАЦЕТОНАТА МЕДИ(II) С 4-АМИНОПИРИДИНОМ

© 2011 П.А. Стабников*, Г.И. Жаркова, Н.И. Алферова, А.П. Зубарева, Е.А. Шушарина, Н.В. Первухина

Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 15 марта 2010 г.

Методом рентгеноструктурного анализа исследованы синтезированные β-дикетонатные комплексы меди(II) с аминопиридином: Cu(4-NH₂Py)(aa)₂ (**I**) и Cu(4-NH₂Py)(hfa)₂ (**II**). Кристаллы **I** и **II** относятся к моноклинной сингонии с параметрами элементарных ячеек: **I** — пр. гр. *P2₁/n*, *a* = 8,2921(3), *b* = 14,7243(5), *c* = 13,4970(4) Å, β = 102,426(1)°, *V* = 1609,32(9) Å³, *Z* = 4; **II** — пр. гр. *C2/c*, *a* = 23,5704(5), *b* = 11,4977(2), *c* = 16,0285(3) Å, β = 109,265(1)°, *V* = 4100,6(1) Å³, *Z* = 8. Структуры **I** и **II** молекулярные, построены из изолированных молекул. Координационный полиэдр атома меди образован атомами O двух ацетилацетонатных лигандов (Cu—O 1,940(2)—2,171(2) Å) в **I** и атомами O двух гексафторацетилацетонатных лигандов (Cu—O 1,940(2)—2,215(3) Å) в **II**. Молекулы 4-NH₂Py присоединяются к атому меди атомом азота ароматического цикла (Cu—N 2,008(2) Å в **I**, Cu—N 1,978(3) Å в **II**). Некоординированные аминогруппы объединяют молекулы комплексов посредством водородных связей N—H...O.

Ключевые слова: β-дикетонаты меди(II), 4-аминопиридин, кристаллическая структура.

Многочисленные рентгеноструктурные исследования показали, что в кристаллах β-дикетонатов меди(II) плоскоквадратное окружение Cu(II), образованное атомами кислорода двух лигандов, обычно дополняется до бипирамидального взаимодействием с атомами соседних молекул [1, 2]. В присутствии таких донорных лигандов, как Py, Bipy, Phen дополнительная координация атома меди осуществляется за счет атомов азота этих лигандов. Представляется интересным установить особенности координации β-дикетонатов меди(II) с 4-аминопиридином (4-NH₂Py), который потенциально может взаимодействовать с атомом металла аминогруппой и атомом N цикла. Ранее при исследовании структур аддуктов диизобутилфосфинатов Ni(II) и Co(II) с 4-NH₂Py было установлено, что дополнительная координация атома металла осуществляется благодаря атому N цикла [3, 4].

СИНТЕЗ АДДУКТОВ

Ацетилацетоната меди(II) Cu(aa)₂ (1 ммоль) или дигират гексафторацетилацетоната меди(II) Cu(hfa)₂·2H₂O и 1 ммоль 4-NH₂Py помещали в бюкс, приливали хлороформ и нагревали до полного растворения исходных соединений. Кристаллы аддуктов вырастали при медленном испарении растворителя. Кристаллы Cu(aa)₂·4-NH₂Py (Cu(C₅H₇O₂)₂·C₅H₆N₂) (**I**) зеленого цвета, *T*_{разл} (столлик Бюэтиуса) ~230 °С, кристаллы Cu(hfa)₂·4-NH₂Py (Cu(C₅HO₂)₂·C₅H₆N₂) (**II**) темно-зеленого цвета, *T*_{пл} = 148—149 °С. Элементный анализ на содержание C, H, N выполнен на

* E-mail: stabnik@niic.nsc.ru

СНН-анализаторе Euro EA 3000 (Italy) по стандартной методике. Для **I** найдено, %: С 50,3, Н 5,8, N 8,0, для $C_{15}H_{20}O_4N_2Cu$ вычислено, %: С 50,6, Н 5,7, N 7,9. Для **II** найдено, %: С 31,6, Н 1,4, N 5,0, для $C_{15}H_8O_4N_2F_{12}Cu$ вычислено, %: С 31,5, Н 1,4, N 4,9.

ИК спектры снимали на спектрофотометре Scimitar FTS 2000 области $375\text{--}4000\text{ см}^{-1}$, таблетки с KBr.

ИК спектр **I** ($\nu, \text{см}^{-1}$): 3411, 3320, 3203 $\nu(N\text{—}H)$; 2991, 2960, 2923 $\nu(C\text{—}H)$; 1645, 1586 $\nu(C=O)$; 1517 $\nu(C=C)$; 1457, 1382 $\delta(CH_3) + \nu(C=C)$; 435, 409 $\nu(Cu\text{—}O)$.

ИК спектр **II** ($\nu, \text{см}^{-1}$): 3602, 3392, 3251 $\nu(N\text{—}H)$; 3144, 2961, 2930, 2862 $\nu(C\text{—}H)$; 1645, 1620 $\nu(C=O)$; 1558, 1526 $\nu(C=C)$; 1476, 1453 $\delta(CH_3) + \nu(C=C)$; 1258, 1215, 1142 $\nu(C\text{—}F)$; 672, 592, 526 $\delta(C\text{—}F)$; 428 $\nu(Cu\text{—}O)$.

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

Параметры элементарных ячеек и массивы экспериментальных отражений при 150 К для $Cu(4\text{-}NH_2Py)(aa)_2$ (**I**) и $Cu(4\text{-}NH_2Py)(hfa)_2$ (**II**) получены на автоматическом дифрактометре Bruker Nonius X8 Apex с 4К CCD-детектором по стандартной методике (λMoK_{α} , графитовый монохроматор) [5]. Поглощение учтено полуэмпирически, опираясь на интенсивности эквивалентных рефлексов (SADABS) [5]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов с использованием комплекса программ SHELX-97 [6]. Атомы водорода органических лигандов локализованы геометрически и уточнены в приближении жесткого тела. Кристаллографические данные и детали дифракционного эксперимента приведены в табл. 1, основные геометрические характеристики координационных полиэдров в **I** и **II** даны в табл. 2. Структурные данные для $Cu(4\text{-}NH_2Py)(aa)_2$ (**I**) и $Cu(4\text{-}NH_2Py)(hfa)_2$ (**II**) депонированы в КБСД (CCDC 769010, CCDC 769011). Рентгенодифрактометрическое исследование **I** и **II** проведено на дифрактометре

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные и условия дифракционного эксперимента для $Cu(aa)_2 \cdot 4\text{-}NH_2Py$ (**I**) и $Cu(hfa)_2 \cdot 4\text{-}NH_2Py$ (**II**)

Соединение	I	II
Стехиометрическая формула	$C_{15}H_{20}CuN_2O_4$	$C_{15}H_8CuF_{12}N_2O_4$
Молекулярный вес	355,87	571,77
Температура, К	150(2)	150(2)
Длина волны, Å	0,71073	0,71073
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/n$	$C2/c$
Параметры ячейки: $a, b, c, \text{Å}$	8,2921(3), 14,7243(5), 13,4970(4)	23,5704(5), 11,4977(2), 16,0285(3)
β , град.	102,426(1)	109,265(1)
$V, \text{Å}^3$	1609,32(9)	4100,6(1)
Z	4	8
$d_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	1,469	1,852
$\mu, \text{мм}^{-1}$	1,376	1,199
Размер кристалла, мм	0,27×0,13×0,10	0,34×0,31×0,09
Область съемки θ , град.	2,65—26,37	1,83—26,37
I_{hkl} измеренных	13055	17152
$I_{hkl} > 2\sigma_I$	3290	4197
GOOF для F_{hkl}^2	1,057	0,983
$R (I > 2\sigma_I)$	0,0298 ($wR_2 = 0,0864$)	0,0545 ($wR_2 = 0,1769$)
$R (I_{hkl} \text{ изм.})$	0,0329 ($wR_2 = 0,0884$)	0,0625 ($wR_2 = 0,1860$)

Основные длины связей d (Å) и углы ω (град.) для $\text{Cu}(\text{aa})_2 \cdot 4\text{-NH}_2\text{Py}$ (I) и $\text{Cu}(\text{hfa})_2 \cdot 4\text{-NH}_2\text{Py}$ (II)

Связь	d		Угол	ω	
	I	II		I	II
Cu—O(1)	1,9573(16)	2,215(3)	O(1)—Cu—O(2)	92,29(7)	87,23(10)
Cu—O(2)	1,9402(15)	1,969(3)	O(1)—Cu—O(3)	100,03(6)	87,37(11)
Cu—O(3)	2,1706(15)	1,965(3)	O(1)—Cu—N(1)	167,80(7)	96,49(11)
Cu—O(4)	1,9515(15)	1,940(2)	O(2)—Cu—O(3)	100,16(6)	85,56(11)
Cu—N(1)	2,0083(18)	1,978(3)	O(2)—Cu—O(4)	167,17(7)	163,73(11)
			O(2)—Cu—N(1)	88,57(7)	92,92(11)
			O(3)—Cu—O(4)	92,66(6)	90,03(10)
			O(4)—Cu—O(1)	85,21(7)	108,23(10)
			O(4)—Cu—N(1)	91,26(7)	90,37(11)
			N(1)—Cu—O(3)	91,79(7)	175,79(11)

ДРОН-УМ1 (CuK_α -излучение, Ni-фильтр). Полученные дифрактограммы свидетельствуют об однофазности образцов.

ОПИСАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР $\text{Cu}(\text{aa})_2 \cdot 4\text{-NH}_2\text{Py}$ (I) И $\text{Cu}(\text{hfa})_2 \cdot 4\text{-NH}_2\text{Py}$ (II)

Структуры комплексов $\text{Cu}(\text{aa})_2 \cdot 4\text{-NH}_2\text{Py}$ (I) и $\text{Cu}(\text{hfa})_2 \cdot 4\text{-NH}_2\text{Py}$ (II) молекулярные, построены из изолированных молекул $\text{Cu}(\text{aa})_2 \cdot 4\text{-NH}_2\text{Py}$ (I) и $\text{Cu}(\text{hfa})_2 \cdot 4\text{-NH}_2\text{Py}$ (II) соответственно (рис. 1, 2). Координационный полиэдр атома меди образован атомами O двух ацетилацетонатных лигандов (Cu—O 1,940(2)—2,171(2) Å в I и атомами O двух гексафторацетилацетонатных лигандов (Cu—O 1,940(2)—2,215(3) Å) в II. Молекулы 4-NH₂Py присоединяются к атому меди атомом N ароматического цикла (Cu—N 2,008(2) Å в I, Cu—N 1,978(3) Å в II). Некоординированные аминогруппы объединяют молекулы комплексов посредством водородных связей (N—H...O 2,141, 2,482 и 2,517 Å в I, N—H...O 2,387 и N—H...F 2,444 Å в II) (рис. 3, 4). Длины связей и валентные углы двух ацетилацетонатных лигандов в I близки, значения длин связей лежат в интервале: O—C 1,261(3)—1,279(3) Å, C(sp²)—C(sp²) 1,390(3)—1,406(3) Å, C(sp²)—C(sp³) 1,507(3)—1,514(3) Å. При координации металлом практически плоских ацетилацетонатных ли-

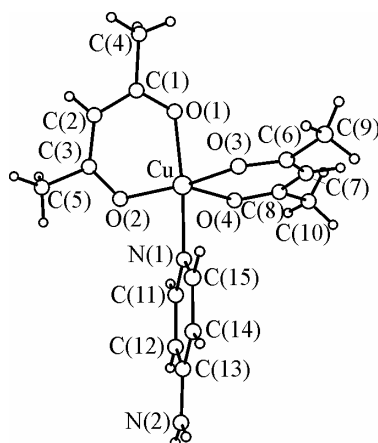


Рис. 1. Строение молекулы $\text{Cu}(4\text{-NH}_2\text{Py})(\text{aa})_2$ (I) с нумерацией атомов

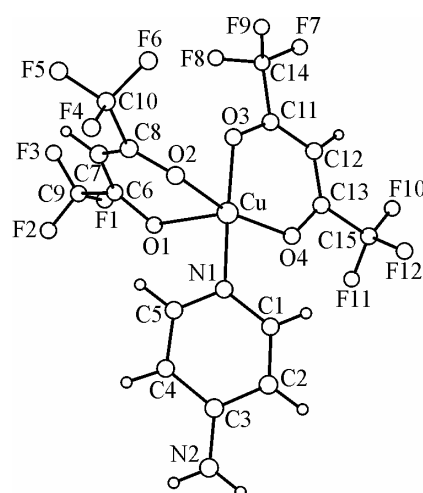


Рис. 2. Строение молекулы $\text{Cu}(4\text{-NH}_2\text{Py})(\text{hfa})_2$ (II) с нумерацией атомов

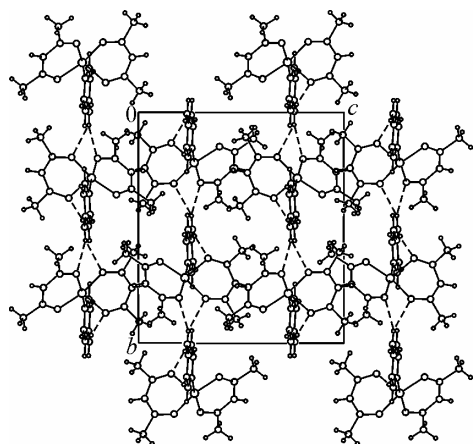


Рис. 3. Проекция кристаллической структуры $\text{Cu}(4\text{-NH}_2\text{Py})(\text{aa})_2$ (I) на плоскость (100)

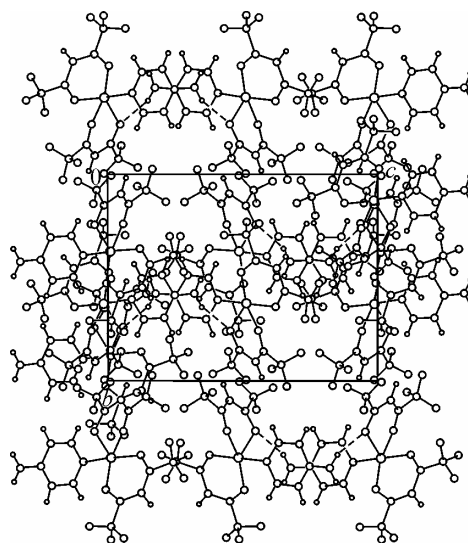


Рис. 4. Проекция кристаллической структуры $\text{Cu}(4\text{-NH}_2\text{Py})(\text{hfa})_2$ (II) на плоскость (100)

гандов (отклонения атомов от среднеквадратичной плоскости циклов не превышают $0,01 \text{ \AA}$) происходит замыкание шестичленных металлоциклов CuO_2C_3 , расположенных друг к другу под углом $77,9^\circ$. Длины связей в практически плоских молекулах 4- NH_2Py (отклонения атомов от среднеквадратичной плоскости циклов не превышают $0,01 \text{ \AA}$) лежат в интервалах: $\text{N}-\text{C}$ $1,349(3)-1,351(3)$ и $1,340(5)-1,353(5) \text{ \AA}$, $\text{C}-\text{C}$ $1,357(3)-1,414(3)$ и $1,373(5)-1,401(5) \text{ \AA}$ в I и II соответственно. Углы между плоскостями ацетилацетонатных лигандов и молекулой 4- NH_2Py в I равны $54,6$ и $97,5^\circ$. При координации металлом гексафторацетилацетонатных лигандов происходит образование шестичленных металлоциклов CuO_2C_3 . Длины связей и валентные углы гексафторацетилацетонатных лигандов в II следующие: $\text{O}-\text{C}$ $1,241(4)-1,261(4) \text{ \AA}$, $\text{C}(sp^2)-\text{C}(sp^2)$ $1,379(5)-1,401(5) \text{ \AA}$, $\text{C}(sp^2)-\text{C}(sp^3)$ $1,534(5)-1,549(5) \text{ \AA}$, $\text{C}-\text{F}$ $1,191(7)-1,329(5) \text{ \AA}$. Один из hfa-лигандов ($\text{O}(1), \text{O}(2), \text{C}(6)-\text{C}(8)$) имеет конформацию *софы*: атом Cu отклоняется от плоскости лиганда на $0,62 \text{ \AA}$. Угол перегиба по линии $\text{O}(1)\dots\text{O}(2)$ составляет $24,5^\circ$, второй hfa-лиганд практически плоский (отклонения атомов от среднеквадратичной плоскости цикла не превышают $0,03 \text{ \AA}$). Шестичленные циклы расположены друг к другу под углом $86,2^\circ$. Углы между плоскостями гексафторацетилацетонатных лигандов и молекулой 4- NH_2Py в II равны $90,5$ и $18,9^\circ$. В комплексе II наблюдается частичное разупорядочение CF_3 -групп. Полученные длины связей и валентные углы в молекулах комплексов I и II хорошо согласуются с имеющимися литературными данными: $\text{Cu}(\text{aa})_2 \cdot 4\text{-NMe}_2\text{Py}$ [7], $\text{Cu}(\text{hfa})_2 \cdot \text{Py}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ [8], $\text{Cu}(\text{hfa})_2 \cdot (\text{N-Pz})_2$ и $\text{Cu}(\text{hfa})_2 \cdot (3\text{-CNPy})_2$ [9], $\text{Cu}(\text{hfa})_2 \cdot (4\text{-CNPy})_2$ [10].

Анализ межмолекулярных взаимодействий в кристаллических структурах I и II показал, что в интервале до 4 \AA самыми короткими контактами являются водородные связи ($\text{N}-\text{H}\dots\text{O}$ $2,141$, $2,482$ и $2,517 \text{ \AA}$ в I, $\text{N}-\text{H}\dots\text{O}$ $2,387$ и $\text{N}-\text{H}\dots\text{F}$ $2,444 \text{ \AA}$ в II). Результаты настоящего исследования свидетельствуют о важной роли некоординированных аминогрупп 4- NH_2Py в образовании водородных связей, благодаря которым формируются упаковки данных комплексов. Такую же роль аминогруппы 4- NH_2Py играют и в диизобутилдитиофосфинатных комплексах Ni(II) и Co(II) [3, 4].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Школьникова Л.М., Порай-Кошиц М.А. // Итоги науки и техники. Сер. Кристаллохимия. – М.: ВИНТИ, 1982. – 16. – С. 117 – 231.
2. Байдина И.А. Кристаллохимическое исследование молекулярных кристаллов комплексов меди(II) с β -дикетонами: Дис. ... к.х.н. – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2000.

3. *Кокина Т.Е., Глинская Л.А., Новоселова Е.А. и др.* // Журн. структур. химии. – 2004. – **45**. – С. 899 – 904.
4. *Кокина Т.Е., Глинская Л.А., Санкова Е.А. и др.* // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**. – С. 1072 – 1080.
5. *Bruker AXS Inc.* (2004). APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), and SADABS (Version 2.11). Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA.
6. *Sheldrick G.M.* SHELX97 Release 97-2. – University of Göttingen, Germany, 1998.
7. *Lindoy L.F., McMurtrie J.C., Schilter D.* // Acta Crystallogr. – 2006. – **E62**. – P. m1142.
8. *Pradilla-Sorzano J., Fackler J.P. Jr.* // Inorg. Chem. – 1973. – **12**. – P. 1174 – 1182.
9. *Dong Yu-Bin, Smith M.D., Layland C., Loye zur H.-C.* // Inorg. Chem. – 1999. – **38**. – P. 5027 – 5033.
10. *Lee Bae-Wook, Twamley B., Shreeve J.M.* // J. Fluor. Chem. – 2001. – **108**. – P. 111 – 116.