

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.49+547.442

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТРАНС-БИС(ТРИФТОРАЦЕТИЛАЦЕТОНАТО)МЕДИ(II)

© 2008 И.А. Байдина\*, П.А. Стабников, С.А. Громилов, А.И. Смоленцев

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 9 января 2008 г.

Проведено рентгеноструктурное исследование (автодифрактометр X8 APEX BRUKER,  $\text{MoK}_\alpha$ -излучение,  $T = 173(2)$  К) триклинной модификации транс-бис(трифторацетилацетонато)меди(II). Структура молекулярная. Квадратное окружение атома Cu ( $\text{Cu—O}_{\text{cp}}$  1,916 Å,  $\angle \text{O—Cu—O}_{\text{cp}}$  93,4°) дополняется до бипирамидального двумя атомами Cγ, принадлежащими соседним молекулам,  $\text{Cu}\dots\text{C}\gamma$  3,18 и 3,23 Å.

**Ключевые слова:** медь, β-дикетонаты, рентгеноструктурный анализ, кристаллохимия.

Строение летучих β-дикетонатов Cu(II) молекулярного типа достаточно хорошо изучено [1—3]. Настоящая работа является продолжением таких исследований и посвящена определению структуры одной из двух известных кристаллических модификаций летучего комплекса Cu(II) с 1,1,1-трифтор-2,4-пентандионом или бис(трифторацетилацетонато)меди(II), далее в тексте  $\text{Cu}(\text{тфа})_2$ . Синтез и некоторые физико-химические характеристики этого соединения описаны в работах [4, 5]. В [3] отмечено, что при перекристаллизации этого комплекса из различных органических растворителей (толуол, бензол, гептан и др.) на дне бюкса образуются друзы из тонких игл сине-фиолетового цвета. Качество кристаллов крайне низкое. Многочисленные попытки получения совершенного монокристалла оказались безуспешными. Основные линии дифрактограммы, полученной от поликристаллов, были проиндексированы по аналогии с  $\text{Pd}(\text{тфа})_2$  и  $\text{Pt}(\text{тфа})_2$  [6] в моноклинной ячейке:  $a = 12,31$ ,  $b = 4,72$ ,  $c = 10,92$  Å,  $\beta = 93,9^\circ$ , пр. гр.  $P2_1/n$ . Судя по метрикам элементарной ячейки, эта структура имеет стопочное строение, аналогичное ацетилацетонату меди(II) —  $\text{Cu}(\text{аа})_2$ . Расстояние между центральными атомами  $\text{Cu}\dots\text{Cu}$  внутри стопок  $\sim 4,72$  Å. В работе [5] приведены параметры элементарной ячейки триклинной модификации  $\text{Cu}(\text{тфа})_2$ . Таким образом, строение  $\text{Cu}(\text{тфа})_2$  не описано.

Интерес к строению  $\text{Cu}(\text{тфа})_2$  является не только кристаллохимическим. По своим характеристикам, в частности, температуре полуиспарения  $T_{1/2}$ , этот комплекс занимает промежуточное положение в ряду  $\text{Cu}(\text{гфа})_2$ — $\text{Cu}(\text{тфа})_2$ — $\text{Cu}(\text{аа})_2$ , 140—210—245 °С соответственно (гфа — гексафторацетилацетонат-ион).

**Экспериментальная часть. Синтез**  $\text{Cu}(\text{тфа})_2$  проводили согласно методикам [5, 7] в водно-спиртовой среде при сливании эквимольных растворов  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и Нтфа, нейтрализованного NaOH. Выпавший осадок выделяли фильтрованием, сушили и растворяли в  $\text{CHCl}_3$ . После упаривания растворителя получили серо-фиолетовый осадок. Предварительную очистку комплекса проводили перекристаллизацией в системе толуол—гептан. Заключительную очистку проводили сублимацией в вакуумной градиентной печи ( $P = 10^{-2}$  Торр,  $T = 180$  °С). В итоге был получен серо-фиолетовый порошок. Микроанализ выполнен на анализаторе Carlo-Erba 1106. Найдено (%): C 32,6, H 2,1, F 30,7; рассчитано для  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{CuF}_6\text{O}_4$ : (%) C 32,5, H 2,2, F 30,8.

\* E-mail: baidina@che.nsk.su

ИК спектры записаны на спектрометре Scimitar FTS2000 в таблетках KBr в области от 500 до 4000 см<sup>-1</sup>. Спектры продуктов, полученных из различных растворителей, существенно не отличаются.

Установлено [ 8 ], что из большинства растворителей и при сублимации образуется смесь мелких серо-фиолетовых кристаллов триклинной (далее α) и моноклинной (далее β) модификаций, не пригодных для структурных исследований. В присутствии ацетона вырастают кристаллы сольвата Cu(тфа)<sub>2</sub>·(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, которые на воздухе быстро разрушаются, теряя ацетон. Кристаллы α-модификации, пригодные для рентгеноструктурного анализа, выращены при медленном испарении ацетон-гептанового раствора комплекса. При испарении такой смеси сначала образуются синие с кубической огранкой кристаллы сольвата Cu(тфа)<sub>2</sub>·(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, которые затем разрушаются с выделением ацетона. При быстром удалении ацетона (от 1 ч до суток) образуются серо-фиолетовые кристаллы α-модификации, не пригодные для структурных исследований. При медленном испарении смеси ацетон—гептан (от 3 суток и более) образуются совершенные игольчатые кристаллы α-модификации. Температура плавления, установленная на столике Бюэтиуса, для α-модификации равна 200—201, а для смеси α и β — 189—190 °С, что согласуется с литературными данными [ 5 ].

**Рентгеноструктурное исследование** проведено на автоматическом дифрактометре X8 APEX Bruker (MoK<sub>α</sub>-излучение, графитовый монохроматор, двухкоординатный CCD-детектор) при температуре 173(2) К. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры приведены в таблице. Структура решена по комплексу программ SHELX-97 [ 9 ], атомы водорода заданы геометрически. Изученная фаза изоструктурна Pt(тфа)<sub>2</sub> [ 10 ]. Кристаллоструктурные данные для α-транс-Cu(тфа)<sub>2</sub> депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных под номером CCDC 671006. Копии данных можно получить по fax: 44-1223-336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk или www.ccdc.cam.ac.uk.

*Кристаллографические данные и условия дифракционного эксперимента*

Стехиометрическая формула	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> CuF <sub>6</sub> O <sub>4</sub>
Молекулярный вес	369,70
Температура, К	173(2)
Длина волны, Å	0,71073
Пространственная группа	P1
a, b, c, Å	4,7559(2), 8,1563(4), 8,6068(4)
α, β, γ, град.	92,436(2), 102,362(1), 106,146(1)
Объем, Å <sup>3</sup>	311,40(2)
Z	1
Плотность (расчетная), г/см <sup>3</sup>	1,971
Коэффициент поглощения, мм <sup>-1</sup>	1,843
F(000)	183
Размер кристалла, мм	0,20 × 0,14 × 0,07
Диапазон сбора данных по θ, град.	от 2,44 до 26,32
Диапазон h, k, l	-5 ≤ h ≤ 5, -6 ≤ k ≤ 10, -10 ≤ l ≤ 10
Число измер. / независ. рефлексов	2164 / 1903
Полнота сбора данных по θ = 26,32°, %	95,7
Число рефлексов / огранич. / параметров	1903 / 3 / 193
S-фактор по F <sup>2</sup>	1,074
R-фактор [I > 2σ(I)]	0,0178
wR2	0,0453
R-фактор (все данные)	0,0186
wR2	0,0458

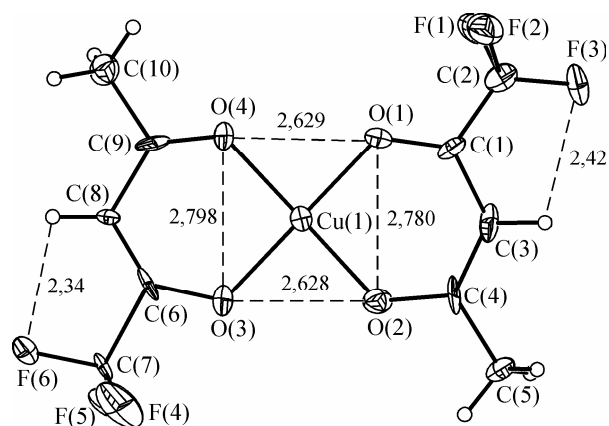
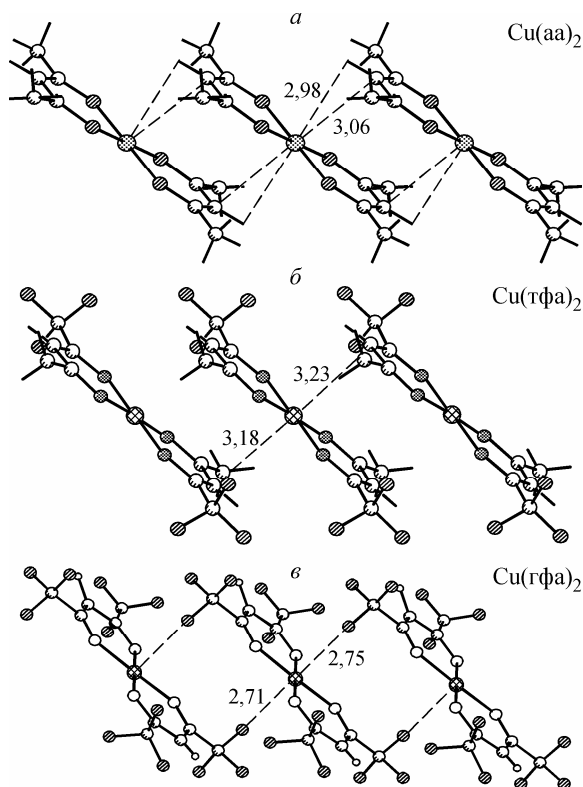


Рис. 1 (слева). Структура комплекса  $\text{Cu}(\text{тфа})_2$ . Штриховыми линиями показаны внутримолекулярные контакты

Рис. 2 (справа). Упаковка комплексов в стопки в структурах  $\text{Cu}(\text{аа})_2$  (а),  $\text{Cu}(\text{тфа})_2$  (б) и  $\text{Cu}(\text{гфа})_2$  (в)



**Рентгенографическое исследование** кристаллов  $\text{Cu}(\text{тфа})_2$ , выращенных из разных растворителей, проведено на дифрактометре ДРОН-3М ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр) при комнатной температуре. В большинстве случаев дифрактограммы образцов, полученных сублимацией и из большинства растворителей, индицируются по параметрам элементарной ячейки  $\beta$ -модификации. Однако в системах ацетон—гептан и ацетон—вода в конечном итоге образуются кристаллы  $\alpha$ -модификации.

**Описание кристаллической структуры.** Изученная структура  $\alpha$ -модификации  $\text{Cu}(\text{тфа})_2$  молекулярная, построена из изолированных нецентросимметричных *транс*-комплексов (рис. 1). Комплекс достаточно плоский, отклонение атомов (за исключением атомов F и H) от среднеквадратичной плоскости не превышает  $0,04 \text{ \AA}$ . Атом меди координирован по слабоискаженному квадрату четырьмя атомами O двух бидентатно-циклических несимметричных  $\beta$ -дикетонатных лигандов. Значения длин связей  $\text{Cu—O}$  лежат в интервале  $1,900(5)\text{—}1,926(5) \text{ \AA}$ , среднее значение  $\text{Cu—O}_{\text{ср}}$   $1,916 \text{ \AA}$  несколько больше, чем в симметричных комплексах  $\text{Cu}(\text{аа})_2$   $1,912$  и  $\text{Cu}(\text{гфа})_2$   $1,913 \text{ \AA}$ . В других известных  $\beta$ -дикетонатных комплексах  $\text{Cu}(\text{II})$  расстояния  $\text{Cu—O}$  лежат в интервале  $1,87\text{—}1,96 \text{ \AA}$ . Углы перегибов металлоциклов по линиям  $\text{O}\dots\text{O}$  незначительны и составляют  $3,3^\circ$ . Наблюдается превышающий  $3\sigma$  ( $0,03 \text{ \AA}$ ) разброс в расстояниях  $\text{O—C}$ ,  $\text{C—C}\gamma$  и  $\text{C—C}_{\text{Ме}}$  со стороны разных заместителей. В группах  $\text{CF}_3$  среднее значение длин связей  $\text{C—F}$  равно  $1,32 \text{ \AA}$ .

В структуре все комплексы имеют одинаковую ориентацию и упакованы в бесконечные стопки вдоль кратчайшего параметра  $a = 4,756 \text{ \AA}$ , при этом квадратная координация центрального атома Cu дополнена до  $4+2$  контактами с атомами  $\text{C}\gamma$  соседних комплексов на расстояниях  $3,18$  и  $3,23 \text{ \AA}$ . Угол наклона плоскостей комплексов к оси стопки составляет  $45,8^\circ$ . Упаковка молекул в стопках показана на рис. 2, б. В кристаллической структуре  $\text{Cu}(\text{аа})_2$  комплексы упакованы в подобные стопки (см. рис. 2, а), но расстояния  $\text{Cu}\dots\text{C}\gamma$  заметно меньше —  $3,06 \text{ \AA}$ . В структуре  $\text{Cu}(\text{гфа})_2$  координация атомов Cu в стопках дополнена атомами фтора —  $\text{Cu}\dots\text{F}$   $2,71$  и  $2,75 \text{ \AA}$  (см. рис. 2, в).

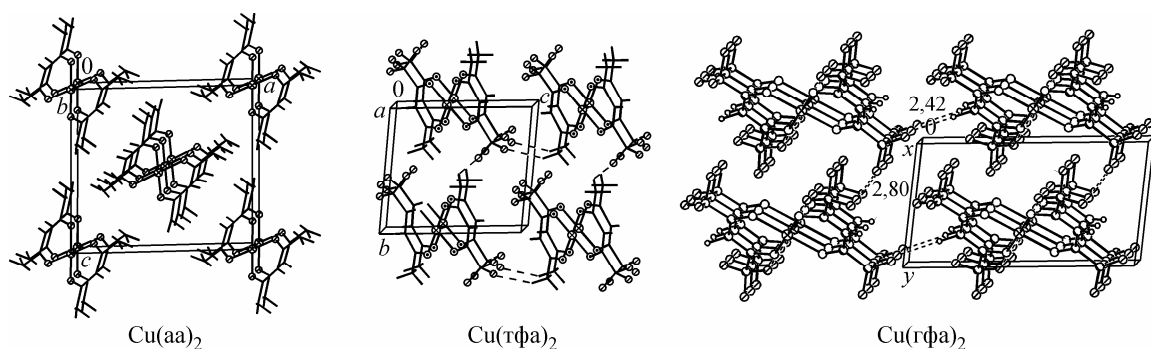


Рис. 3. Упаковка стопок в структурах  $\text{Cu}(\text{aa})_2$  (а),  $\text{Cu}(\text{тфа})_2$  (б) и  $\text{Cu}(\text{рфа})_2$  (в)

Межмолекулярные контакты  $\text{F}\dots\text{H}$  между стопками в  $\alpha\text{-Cu}(\text{тфа})_2$  показаны на рис. 3, кратчайшие расстояния  $\text{F}\dots\text{F}$  составляют 2,94 Å.

Если ограничиться простейшими заместителями  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$  и  $\text{Ph}$ , то, группируя их попарно, возможно образовать 10 различных комплексов. Исследованию их физико-химических свойств посвящена работа [4]. К настоящему времени были установлены кристаллические структуры девяти  $\beta$ -дикетонатных комплексов меди(II) с этими простейшими заместителями [3]. Мы неоднократно пытались вырастить кристаллы  $\text{Cu}(\text{тфа})_2$ , но только в системе ацетон—гептан это удалось осуществить.

Таким образом, данная работа является в некотором роде завершающим этапом в структурных расшифровках  $\beta$ -дикетонатов меди(II) с перечисленными выше простейшими заместителями.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Школьникова Л.М., Порай-Кошиц М.А. // Итоги науки и техники. Сер. Кристаллохимия. – М.: ВИНТИ. – 1982. – 16. – С. 117 – 231.
2. Школьникова Л.М., Порай-Кошиц М.А. Теоретическая и прикладная химия  $\beta$ -дикетонатов металлов. – М.: Наука, 1985. – С. 11 – 35.
3. Громилов С.А., Байдина И.А. // Журн. структур. химии. – 2004. – 45, № 6. – С. 1076 – 1127.
4. Стабников П.А. Межмолекулярное взаимодействие в кристаллах  $\beta$ -дикетонатов металлов: Дис. ... к.х.н. – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 1988.
5. Kidd M.R., Sager R.S., Watson W.H. // Inorg. Chem. – 1967. – 6, N 5. – P. 946 – 951.
6. Gromilov S.A., Baidina I.A., Borisov S.V. et al. // Abstracts. IV European Powder Diffraction Conference. Daresbury Laboratory. – 1995. – P. 226.
7. Fackler J.P. // Progr. Inorg. Chem. – 1966. – 7. – P. 361 – 425.
8. Байдина И.А., Стабников П.А., Игуменов И.К. и др. // Координац. химия. – 1986. – 12, вып. 3. – С. 404 – 408.
9. Bruker AXS Inc. (2004). APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), SADABS (Version 2.11) and SHELXTL (Version 6.12). Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA.
10. Жаркова Г.И., Байдина И.А., Стабников П.А. и др. // Журн. структур. химии. – 2006. – 47, № 4. – С. 731 – 740.