

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.442:546.562:546.81

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ НОВОГО ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА
НА ОСНОВЕ КЕТОИМИНАТА МЕДИ(II) $[\text{cis-Cu}(\text{ki})_2 \cdot \text{Pb}(\text{hfa})_2]_2$

© 2011 И.А. Байдина*, В.В. Крисюк, И.В. Корольков, П.А. Стабников

*Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 16 декабря 2010 г.*

Методом сокристаллизации получен новый летучий гетерометаллический комплекс состава $[\text{Cu}(\text{ki})_2 \cdot \text{Pb}(\text{hfa})_2]_2$, где ki = 2-иминопентан-4-онат и hfa = гексафторацетилацетонат. Кристаллографические данные для $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{CuF}_{12}\text{N}_2\text{O}_6\text{Pb}$: $a = 10,6729(5)$, $b = 10,7712(5)$, $c = 13,4779(5)$ Å; $\alpha = 79,1020(10)$, $\beta = 84,5140(10)$, $\gamma = 66,2470(10)^\circ$, пространственная группа $P-1$, $Z = 2$, $d_x = 2,102$ г/см³. Структура соединения молекулярная, построена из отдельных тетрамеров типа $\text{Cu} \dots \text{Pb} \dots \text{Pb} \dots \text{Cu}$. Расстояния $\text{Cu} \dots \text{Pb}$ и $\text{Pb} \dots \text{Pb}$ в тетрамере составляют 3,454 и 4,122 Å соответственно, угол $\text{Cu}-\text{Pb}-\text{Pb}$ равен $160,7^\circ$.

Ключевые слова: медь, свинец, кристаллохимия β -дикетонатов, гетерометаллические комплексы, летучесть.

Изучение металлорганических ансамблей, кристаллических координационных полимеров и каркасов чрезвычайно расширило границы супрамолекулярной химии. В то же время дизайн и получение упорядоченных металлоорганических твердых веществ представляют интерес для синтеза новых функциональных материалов. Молекулярные кристаллы, содержащие различные типы металлов, делают возможным кооперативное поведение между металлическими центрами, которое может привести к новым свойствам и реакционной способности.

В настоящее время наши интересы в этой области сосредоточены на получении летучих гетерометаллических комплексов. В предыдущих работах [1–3] было описано довольно интересное явление — образование супрамолекулярных структур при сокристаллизации β -дикетонатов меди(II) и свинца(II). Было показано, что гетерокомплексные соединения состава 1:1 получают путем встраивания комплексов меди между молекулами комплекса свинца, образуя цепочки координационных полимеров. Молекулярное строение комплексов меди и комплексов свинца, входящих в состав гетерокомплексных соединений, существенно не меняется. Так же, как и исходные комплексы, такие гетерокомплексные соединения являются летучими и сублимируются при нагревании в вакууме. При этом термическое поведение новых соединений существенно зависит от структуры лигандов, входящих в состав исходных комплексов. В данной работе проведено исследование структуры и свойств нового гетеробиметаллического комплекса, в котором в качестве исходного комплекса меди использовали кетоиминат меди(II), который структурно отличается от ацетилацетоната меди наличием донорных атомов азота. Методом сокристаллизации получен новый гетерометаллический комплекс состава $\text{Cu}(\text{ki})_2 \cdot \text{Pb}(\text{hfa})_2$, где ki = 2-иминопентан-4-онат и hfa = гексафторацетилацетонат.

Экспериментальная часть. Монокристаллы для РСА выращены медленной кристаллизацией из раствора, содержащего эквимольные количества исходных комплексов металлов в толуоле в атмосфере сухого азота. Соединение кристаллизуется в виде вытянутых призм фиоле-

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

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные и условия дифракционного эксперимента для $\text{Cu}(\text{ki})_2 \cdot \text{Pd}(\text{hfa})_2$

Стехиометрическая формула	$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{CuF}_{12}\text{N}_2\text{O}_6\text{Pb}$
Молекулярный вес	881,09
Температура, К	150(2)
Длина волны, Å	0,71073
Сингония	Триклинная
Пространственная группа	<i>P</i> -1
Параметры ячейки <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	10,6729(5), 10,7712(5), 13,4779(5)
α , β , γ , град.	79,1020(10), 84,5140(10), 66,2470(10)
Объем, Å ³	1392,27(11)
<i>Z</i>	2
Плотность (расчетная), г/см ³	2,102
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	6,920
<i>F</i> (000)	838
Размер кристалла, мм	0,50×0,19×0,15
Диапазон сбора данных по θ , град.	2,09—30,55
Диапазон <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	$-15 \leq h \leq 15$, $-15 \leq k \leq 15$, $-18 \leq l \leq 10$
Число измер. / независ. рефлексов	13016 / 8114 [<i>R</i> (int) = 0,0271]
Полнота сбора данных по $\theta = 25,00^\circ$	96,3 %
Макс. и мин. пропускание	0,4233 и 0,1294
Метод уточнения	Полноматричный МНК по <i>F</i> ²
Число рефлексов / огр. / параметров	8114 / 0 / 381
<i>S</i> -фактор по <i>F</i> ²	1,009
<i>R</i> -фактор [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0,0433, <i>wR</i> 2 = 0,0967
<i>R</i> -фактор (все данные)	<i>R</i> 1 = 0,0675, <i>wR</i> 2 = 0,1043
Коэффициент экстинкции	0,0004(2)
Макс. и мин. остаточной эл. плотности, е/Å ³	1,551 и -1,619

того цвета, принадлежащих к триклинной сингонии. Температура плавления определена на столике Кефлера ($T_{\text{пл}} = 162\text{—}165^\circ\text{C}$).

РФА поликристаллов проводили на дифрактометре ДРОН-3М (CuK_α -излучение, Ni-фильтр, область углов 2θ от 5 до 60°) при комнатной температуре и атмосферном давлении. Продукты истирали в присутствии гептана и наносили суспензию на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы. В результате образцы представляли собой слои толщиной ~ 100 мкм. В качестве внешнего эталона использовали образец поликристаллического кремния, приготовленный аналогично.

Параметры элементарной ячейки и экспериментальные интенсивности для расшифровки кристаллической структуры измерены на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенный двухкоординатным CCD-детектором (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор). Кристаллографические характеристики исследованного соединения и параметры эксперимента приведены в табл. 1. Структура расшифрована стандартным методом тяжелого атома и уточнена в анизотропно-изотропном (для H) приближении, атомы водорода заданы геометрически в идеализированных позициях. Одна CF_3 -группа комплекса Pb разупорядочена по двум положениям. Основные межатомные расстояния и валентные углы приведены в табл. 2. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELX-97 [4]. Структурные данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных под номером CCDC № 804530.

Основные межатомные расстояния (Å) и углы (град.) для $\text{Cu}(\text{ki})_2 \cdot \text{Pb}(\text{hfa})_2$

Pb(1)—O(6)	2,376(4)	Cu(1)—N(1)	1,923(4)	O(4)—Pb(1)—O(3)	70,96(12)
Pb(1)—O(4)	2,483(4)	Cu(1)—N(2)	1,925(4)	O(6)—Pb(1)—O(5)	74,29(13)
Pb(1)—O(5)	2,492(4)	Cu(1)—O(1)	1,936(3)	N(1)—Cu(1)—O(1)	91,56(17)
Pb(1)—O(3)	2,501(4)	Cu(1)—O(2)	1,952(3)	N(2)—Cu(1)—O(2)	92,14(18)
Pb(1)—O(1)*	2,583(3)	Cu(1)—O(6)*	2,762(4)		
Pb(1)—O(2)*	2,798(4)	Pb(1)...Pb(1)	4,122(3)		
Pb(1)—O(4)*	2,896(4)	Pb(1)...Cu(1)	3,454(3)		

* Мостиковые связи.

Дифрактограмма изученного соединения полностью проиндцирована по результатам исследования монокристалла, лишних линий не обнаружено, что свидетельствует об однофазности полученного продукта.

Термическое поведение нового соединения изучено методом вакуумной сублимации в градиентной печи при давлении $\sim 10^{-2}$ Торр.

Обсуждение результатов. Структурными единицами соединения являются нейтральные комплексы $\text{Cu}(\text{ki})_2$ и $\text{Pb}(\text{hfa})_2$, которые объединены в структуре в тетрамерные ассоциаты, построенные из двух комплексов Cu и двух комплексов Pb, их строение показано на рис. 1. В работе [5] описана кристаллическая структура кетомината $\text{Cu}(\text{ki})_2$, в структуре которого содержится два кристаллографически независимых комплекса меди, имеющих разное строение. Один из комплексов имеет *цис*-строение, другой комплекс разупорядочен и для него затруднительно установить тип изомерии. Строение комплекса $\text{Pb}(\text{hfa})_2$ описано в работе [6]. В исследованном гетерокомплексном соединении комплекс меди(II) — $\text{Cu}(\text{ki})_2$ имеет *цис*-строение. Квадратная координация Cu образована двумя атомами кислорода и двумя атомами азота двух *ki*-лигандов, среднее значение расстояний Cu—O и Cu—N 1,944, 1,924 Å, хелатных углов O—Cu—N 91,85°. Углы перегиба металлоциклов по линии O...N составляют 12,0 и 9,6°, а диэдрический угол между двумя хелатными циклами равен 10,2°. В лигандах среднее значение длин связей O—C составляет 1,299 Å, связи C—C_γ (ср.) со стороны O и N равны 1,374 и 1,411 Å соответственно, расстояния C—C_M (ср.) 1,522 Å. Квадратная координация атома Cu дополняется до искаженно-октаэдрической с одной стороны атомом кислорода комплекса свинца на расстояниях Cu...O 2,761 Å, с другой — атомом водорода H_γ соседнего комплекса меди на расстоянии Cu...H_γ 2,91 Å. Молекула комплекса $\text{Pb}(\text{hfa})_2$ имеет неплоское строение и не обладает элементами симметрии. Атом свинца координирует четыре атома кислорода двух хелатных *hfa*-лигандов, значения этих ковалентных связей Pb—O лежат в интервале 2,376(4)—2,501(4) (ср. 2,438) Å, хелатные углы O—Pb—O имеют среднее значение 72,6°, углы перегиба металлоциклов по линии O...O достигают 26,1°. Средние значения длин связей O—C, C—C_γ, C—C_M в лигандах *hfa* равны 1,244, 1,383, 1,540 Å соответственно, связи C—F меняются в диапазоне 1,288(8)—1,380(10) Å.

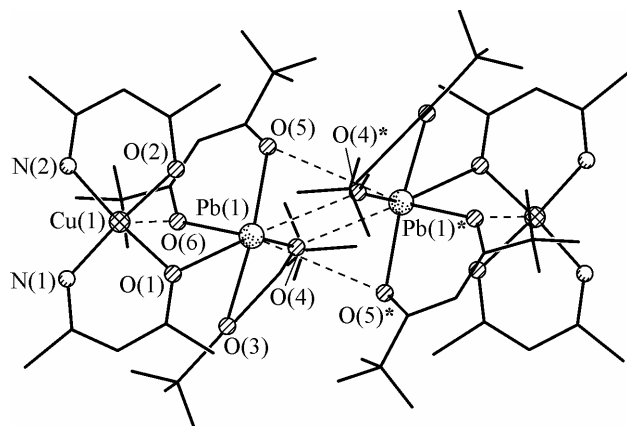
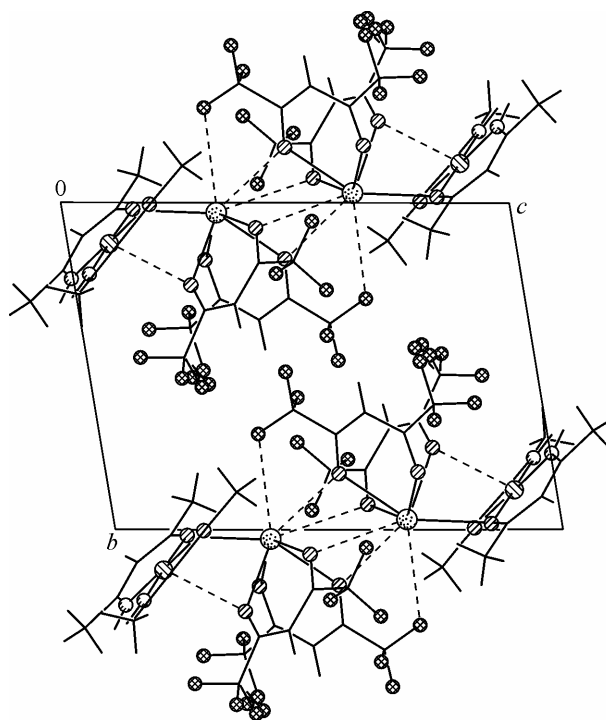


Рис. 1. Фрагмент структуры $[\text{cis-Cu}(\text{ki})_2 \cdot \text{Pb}(\text{hfa})_2]_2$

Рис. 2. Проекция кристаллической структуры вдоль оси *a*



Координация атома свинца дополняется до 8 взаимодействием с атомами кислорода комплекса меди на расстояниях Pb—O 2,583(3) и 2,798(4) Å, а также атомами кислорода и фтора соседнего комплекса свинца, эти два расстояния Pb—O и Pb—F равны 2,896(4) и 3,263(4) Å соответственно. Асимметричная координация двухвалентного свинца связана с проявлением эффекта неподеленной электронной пары. Атомы кислорода молекулы Cu(ki)₂ и кислород комплекса Pb(hfa)₂ выполняют хелатно-мостиковые функции, связывая комплексы меди и свинца в тетрамерные ассоциаты. Расстояния Cu...Pb и Pb...Pb в тетрамере составляют 3,454 и 4,122 Å соответственно, угол Cu—Pb—Pb равен 160,7°.

Общая упаковка молекул в кристалле приведена на рис. 2, откуда видно, что дипольный момент всех молекул в тетрамере скомпенсирован. В структуре вдоль оси *Z* из "тетрамеров" формируются одномерные бесконечные цепочки (~Cu...Pb...Pb...Cu~Cu...Pb...Pb...Cu~) с расстояниями Cu~Cu, равными 4,710 Å. Цепочки связаны между собой ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями F...H и F...F, минимальные оценки для которых 2,65 и 3,00 Å. Похожая тетрамерная структура описана нами для β-дикетонатного комплекса [цис-Cu(pta)₂·Pb(hfa)₂]₂ [7].

Для оценки способности нового соединения переходить в газовую фазу без разложения использовалась вакуумная сублимация в градиентной трубчатой печи. Установлено, что при температуре 100—120 °С данное соединение переходит в газовую фазу в виде одной зоны с сохранением своей тетрамерной структуры, согласно последующего РФА. Для сравнения следует отметить, что гетерокомплекс с ацетилацетонатом меди [Cu(aa)₂·Pb(hfa)₂]₂ сублимируется при более высокой температуре частично и инкогерентно, т.е. в виде двух зон.

Таким образом, впервые получено и структурно охарактеризовано летучее гетерометаллическое соединение состава [цис-Cu(ki)₂·Pb(hfa)₂]₂ на основе кетоимината меди, легко сублимирующееся в вакууме с сохранением стехиометрии и структуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Байдина И.А., Крисюк В.В., Стабников П.А. // Журн. структур. химии. – 2006. – 47, № 6. – С. 1123 – 1127.
2. Байдина И.А., Крисюк В.В., Пересыпкина Е.В., Стабников П.А. // Журн. структур. химии. – 2008. – 49, № 2. – С. 317 – 321.
3. Байдина И.А., Крисюк В.В., Пересыпкина Е.В., Стабников П.А. // Журн. структур. химии. – 2008. – 49, № 3. – С. 507 – 511.
4. Sheldrick C.H. // SHELX-97. Release 97-1. – University of Gottingen, 1997.
5. Стабников П.А., Байдина И.А., Сыроев С.В. и др. // Журн. структур. химии. – 2003. – 44, № 6. – С. 1138 – 1145.
6. Krisyuk V.V., Baidina I.A., Igumenov I.K. // Main Group Metal Chemistry. – 1998. – 21, N 4. – P. 199 – 206.
7. Baidina I.A., Krisyuk V.V., Stabnikov P.A. Self-assembled supramolecular structures based on lead and copper beta-diketonates // MOLMAT 2008 Proceedings, Toulouse, France. – P. 213.