

УДК 547.442+546.562+546.81

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ГЕТЕРОКОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ ГЕКСАФТОРАЦЕТИЛАЦЕТОНАТА СВИНЦА(II) И ТРИФТОРАЦЕТИЛАЦЕТОНАТА МЕДИ(II) $\text{Cu}(\text{tfa})_2 \cdot \text{Pb}(\text{hfa})_2$

© 2008 И.А. Байдина*, В.В. Крисяк, Е.В. Пересыпкина, П.А. Стабников

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 17 мая 2007 г.*

Проведено рентгеноструктурное исследование кристаллов гетеробиметаллического комплекса на основе гексафторацетилацетоната свинца(II) и трифторацетилацетоната меди(II). Кристаллографические данные для $\text{Cu}(\text{tfa})_2 \cdot \text{Pb}(\text{hfa})_2$: $a = 9,3991(4)$ (2), $b = 11,7816(5)$ (2), $c = 13,9736(5)$ Å, $\alpha = 88,311(2)$, $\beta = 89,9720(10)$, $\gamma = 76,3260(10)^\circ$, пр. гр. $P-1$, $Z = 2$, $d_{\text{выч}} = 2,190$ г/см³. Показано, что основным структурным мотивом данных комплексов являются координационные полимеры в виде цепочек из чередующихся молекул комплексов. Молекулы $\text{Cu}(\text{tfa})_2$ имеют *транс*-конфигурацию. Приведены результаты ДТА-TG исследования полученного соединения.

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

ВВЕДЕНИЕ

Исследование летучих гетерометаллических комплексов обусловлено возможностью их использования в качестве прекурсоров в методах газофазного осаждения многокомпонентных пленок [1], биокаталитических процессах и в системах с интересными магнитными и электрическими свойствами [2, 3]. В работе [4] приведены результаты кристаллохимического исследования двух впервые полученных гетеробиметаллических комплексов — $\text{Cu}(\text{aa})_2 \cdot \text{Pb}(\text{hfa})_2$ и $\text{Cu}(\text{hfa})_2 \cdot \text{Pb}(\text{hfa})_2$. Было показано, что смешанные соединения состава 1:1 образуются путем встраивания комплексов меди между молекулами комплекса свинца таким образом, что образуются цепочки координационных полимеров. Молекулярная структура как комплексов меди, так и комплексов свинца при этом не меняется. Обмена лигандами не происходит, а хелатные молекулы комплексов металлов представляют собой отдельные гомолигандные структурные единицы неизменной стехиометрии. Однако координационное число атома меди достигает (4+2). Данные соединения остаются летучими и сублимируются при нагревании в вакууме.

Среди β -дикетонатов меди структура трифторацетилацетоната меди является наименее охарактеризованной, что объясняется трудностью получения хороших монокристаллов. В данной работе сокристаллизацией получен новый гетеробиметаллический комплекс, в состав которого в соотношении 1:1 входят два разных по металлу и по β -дикетонатным лигандам комплекса — $\text{Cu}(\text{tfa})_2 \cdot \text{Pb}(\text{hfa})_2$ (tfa — трифторацетилацетонат, hfa — гексафторацетилацетонат), и проведено его рентгеноструктурное исследование.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединение получено по методике описанной в работе [4]. Образующийся продукт однофазный, что подтверждено РФА, $T_{\text{пл}} = 195$ °С (столлик Кефлера).

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

Кристаллографические данные и параметры дифракционного эксперимента для $\text{Cu}(\text{tfa})_2 \cdot \text{Pb}(\text{hfa})_2$

Стехиометрическая формула	$\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{CuF}_{18}\text{O}_8\text{Pb}$
Молекулярный вес	991,01
Температура, К	273(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	<i>a</i> = 9,3991(4), <i>b</i> = 11,7816(5), <i>c</i> = 13,9736(5)
α , β , γ , град.	α = 88,311(2), β = 89,9720(10), γ = 76,3260(10)
Объем ячейки, Å ³	1502,84(11)
<i>Z</i>	2
Плотность (расчетная), г/см ³	2,190
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	6,455
<i>F</i> (000)	934
Размер кристалла, мм	0,037 × 0,157 × 0,258
Диапазон сбора данных по θ , град.	1,78—30,00
Диапазон <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -14 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Число измеренных рефлексов	16022
Число независимых рефлексов	8388 [<i>R</i> (int) = 0,0251]
Полнота сбора данных по θ = 25,00, %	98,5
Метод уточнения	Полноматричный МНК по <i>F</i> ²
Число рефлексов / огр. / параметров	8388 / 0 / 437
<i>S</i> -фактор по <i>F</i> ²	1,015
<i>R</i> -фактор [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0,0487, <i>wR</i> 2 = 0,1178
<i>R</i> -фактор (все данные)	<i>R</i> 1 = 0,0838, <i>wR</i> 2 = 0,1348
Коэффициент экстинкции	0,0007(3)
Макс. и мин. остаточной эл. плотности, е/Å ³	1,245 и -0,897

Термогравиметрические измерения проводили на дериватографе Q-1000 (F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey), модифицированном для съемки в различных газовых атмосферах (воздух, гелий). Навеску вещества (~60 мг) помещали в кварцевый тигель и нагревали со скоростью 5 град./мин в токе гелия 150 мл/мин.

Монокристаллы для РСА выращены медленной кристаллизацией из смеси растворителей хлороформ—бензол. Соединение кристаллизуется в виде зелено-голубых пластинчатых призм, склонных к двойникованию. Параметры элементарной ячейки и экспериментальные интенсивности для расшифровки кристаллической структуры измерены при комнатной температуре 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. Две CF₃-группы комплекса Pb разупорядочены по двум положениям. Основные межатомные расстояния и валентные углы приведены в табл. 2. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELX-97 [5]. Дифрактограмма изученного соединения полностью проиндексирована по результатам исследования монокристалла, лишних линий не обнаружено. Координаты базисных атомов и дополнительную информацию о структуре соединения можно получить из CCDC (<http://www.ccdc.cam.ac.uk/>): № 631158.

Т а б л и ц а 2

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

Расстояние	d	Расстояние	d	Расстояние	d	Расстояние	d
Pb(1)—O(6)	2,358(5)	O(1)—C(1)	1,290(9)	C(1)—C(2)	1,342(11)	C(11)—C(12)	1,373(12)
Pb(1)—O(8)	2,367(5)	O(2)—C(3)	1,266(9)	C(1)—C(4)	1,534(11)	C(11)—C(14)	1,514(13)
Pb(1)—O(7)	2,478(5)	O(3)—C(6)#2	1,251(9)	C(2)—C(3)	1,392(11)	C(12)—C(13)	1,377(13)
Pb(1)—O(5)	2,490(5)	O(4)—C(8)	1,269(9)	C(3)—C(5)#1	1,508(12)	C(13)—C(15)	1,544(15)
Cu(1)—O(1)	1,920(4)	O(5)—C(11)	1,240(9)	C(6)—C(7)#2	1,404(11)	C(16)—C(17)	1,381(12)
Cu(1)—O(2)	1,923(5)	O(6)—C(13)	1,252(10)	C(6)—C(9)	1,527(12)	C(16)—C(19)	1,539(11)
Cu(2)—O(4)	1,924(5)	O(7)—C(16)	1,244(9)	C(7)—C(8)	1,366(11)	C(17)—C(18)	1,401(13)
Cu(2)—O(3)	1,937(5)	O(8)—C(18)	1,239(10)	C(8)—C(10)	1,519(11)	C(18)—C(20)	1,564(16)
Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω
O(6)—Pb(1)—O(8)	77,6(2)	C(6)#2—O(3)—Cu(2)	126,1(5)	O(2)—C(3)—C(2)	124,4(7)		
O(6)—Pb(1)—O(7)	77,07(19)	C(8)—O(4)—Cu(2)	123,7(5)	O(3)#2—C(6)—C(7)#2	125,0(7)		
O(8)—Pb(1)—O(7)	74,92(18)	C(11)—O(5)—Pb(1)	127,7(5)	C(8)—C(7)—C(6)#2	123,4(7)		
O(6)—Pb(1)—O(5)	74,27(18)	C(13)—O(6)—Pb(1)	131,5(5)	O(4)—C(8)—C(7)	128,2(7)		
O(8)—Pb(1)—O(5)	75,58(19)	C(16)—O(7)—Pb(1)	128,3(5)	O(5)—C(11)—C(12)	129,6(8)		
O(7)—Pb(1)—O(5)	142,40(17)	C(18)—O(8)—Pb(1)	131,5(5)	C(11)—C(12)—C(13)	124,5(8)		
O(1)—Cu(1)—O(2)	93,8(2)	O(1)—C(1)—C(2)	128,3(7)	O(6)—C(13)—C(12)	128,9(8)		
O(4)—Cu(2)—O(3)	93,2(2)	O(1)—C(1)—C(4)	112,9(7)	O(7)—C(16)—C(17)	129,3(7)		
C(1)—O(1)—Cu(1)	122,8(5)	C(2)—C(1)—C(4)	118,7(7)	C(16)—C(17)—C(18)	124,1(8)		
C(3)—O(2)—Cu(1)	126,0(5)	C(1)—C(2)—C(3)	124,6(7)	O(8)—C(18)—C(17)	129,3(8)		

Операторы симметрии используемые для генерации эквивалентных атомов: #1 $-x, -y+2, -z+1$, #2 $-x, -y+2, -z$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Общий характер изученной структуры полимерно-цепочечный, структурными единицами соединения являются комплексы $\text{Cu}(\text{tfa})_2$ и $\text{Pb}(\text{hfa})_2$, строение которых с нумерацией атомов показано на рис. 1. В исследованном гетерокомплексном соединении комплекс меди(II) — $\text{Cu}(\text{tfa})_2$ имеет *транс*-строение. Атомы меди двух кристаллографически независимых молекул расположены в центрах симметрии. Координация меди плоско-квадратная, среднее значение расстояний Cu—O 1,926 Å, хелатных валентных углов O—Cu—O 93,5°. Углы перегиба по линии O...O незначительны и составляют ~1,4°. Средние значения длин связей O—C , C—C_γ , C—C_{Me} и C—F в *tfa*-лигандах равны 1,274, 1,376, 1,522 и 1,302 Å соответственно. Квадратная координация атома Cu дополняется до искаженно-октаэдрической атомами кислорода комплекса свинца на расстояниях Cu(1)—O(7) 2,778 и Cu(2)—O(5) 2,72 Å. Молекула комплекса $\text{Pb}(\text{hfa})_2$ имеет непланарное строение и не обладает элементами симметрии. Атом свинца координирует четыре атома кислорода двух хелатных *hfa* — лигандов, значения этих ковалентных Pb—O связей лежат в интервале 2,358—2,490 (средн. 2,423) Å, хелатные углы O—Pb—O имеют среднее значение 74,6°, углы перегиба металлоциклов по линии O...O достигают 14,3°. Средние значения длин связей O—C , C—C_γ , C—C_{Me} в лигандах *hfa* равны 1,244, 1,383, 1,540 Å соответственно, связи C—F меняются в диапазоне 1,17—1,45 Å. Координация атома свинца дополняется взаимодействиями с атомами кислорода и фтора комплексов меди: два атома кислорода находятся на расстояниях Pb—O 2,858 Å, еще два — на расстояниях 3,102 и 3,083 Å, два расстояния Pb—F равны 3,191 и 3,217 Å. Координационное окружение атома свинца PbO_8F_2 с рас-

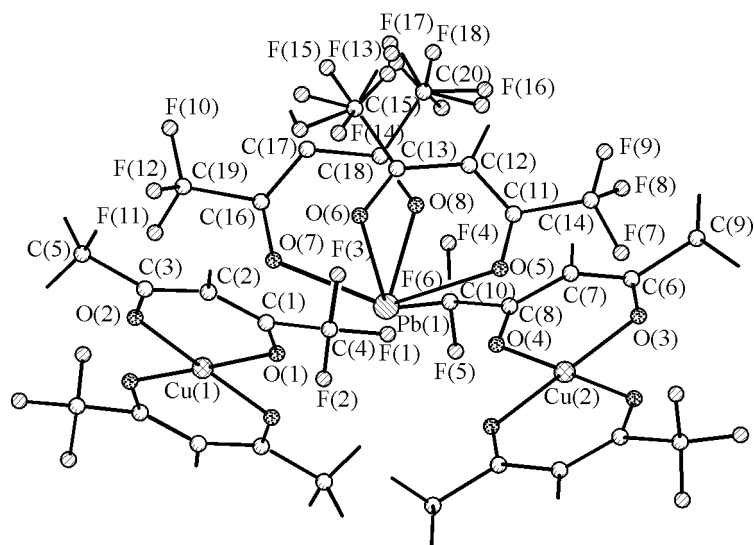


Рис. 1. Фрагмент структуры $\text{Cu}(\text{tfa})_2 \cdot \text{Pb}(\text{hfa})_2$

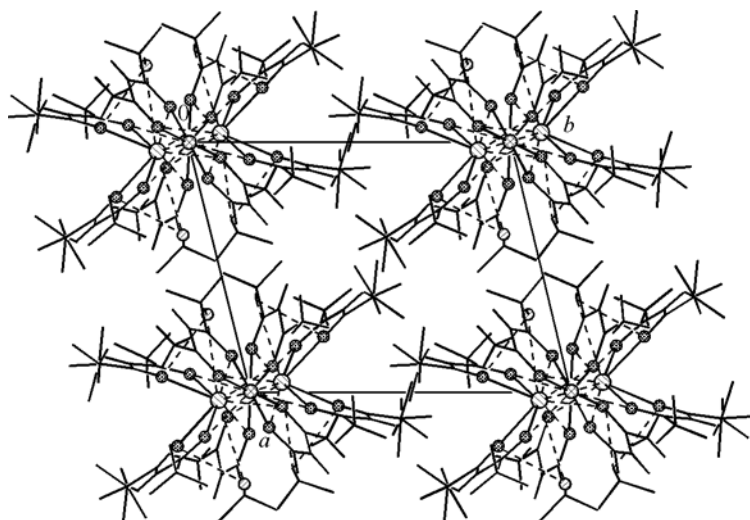


Рис. 3. Общий вид кристаллической структуры вдоль оси Z

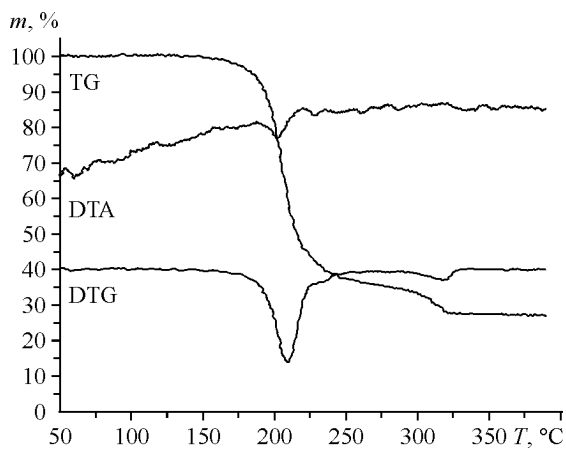


Рис. 4. Результаты термического анализа

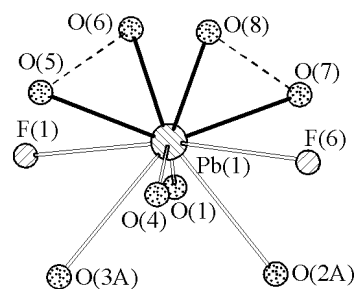


Рис. 2. Координационное окружение атома свинца

стояниями показано на рис. 2. Асимметричная координация двухвалентного свинца связана с проявлением эффекта неподеленной электронной пары [6]. Все атомы кислорода двух молекул $\text{Cu}(\text{tfa})_2$ и два кислорода комплекса $\text{Pb}(\text{hfa})_2$ выполняют хелатно-мостиковые функции, связывая комплексы меди и свинца в зигзагообразные полимерные цепочки вдоль оси Z с расстояниями $\text{Cu}(1)\dots\text{Pb}(1)$ 3,712 и $\text{Cu}(2)\dots\text{Pb}(1)$ 3,679 Å, при этом угол $\text{Cu}-\text{Pb}-\text{Cu}$ составляет 142° . Общий вид упаковки полиметаллических цепочек в кристаллической структуре вдоль оси Z показан на рис. 3.

Данные термического анализа приведены на рис. 4. Температура начала плавления по ДТА вполне соответствует температуре плавления измеренной прямым методом. Максимальная скорость потери массы при нагревании достигается уже после плавления вещества. При этом кривая ТГ двухступенчатая, что указывает на образование промежуточной фазы из исходного соединения, которая затем разлагается. Если предположить, что данное соединение разлагается на смесь оксидов меди и свинца или на смесь оксида меди и дифторида свинца, то 30%-й твердый остаток указывает на то, что в данных условиях кривые потери массы соответствуют процессу разложения в большей степени, чем процессу испарения. Тем не

менее полученное гетерометаллическое соединение $\text{Cu}(\text{tfa})_2 \cdot \text{Pb}(\text{hfa})_2$ сублимируется в вакууме ($T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$, $P \sim 5 \text{ Па}$) без изменения состава.

Таким образом, нами продемонстрирована возможность определения строения комплекса меди, для которого определение кристаллической структуры в чистом виде затруднительно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузьмина Н.П., Куприянова Г.Н., Троянов С.И. // Координац. химия. – 2000. – **26**, № 5. – С. 390 – 395.
2. Lehn J.M. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 1988. – **27**. – P. 89 – 112.
3. Kahn O. // Molecular magnetism. – N.-Y.: VCH Publishers, 1993.
4. Байдина И.А., Крисюк В.В., Стабников П.А. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 6. – С. 1123 – 1127.
5. Sheldrick C.H. // SHELX-76, Program for crystal determination. – University of Cambridge, England, 1976.
6. Krisyuk V.V., Baidina I.A., Igumenov I.K. // Main Group Metal Chem. – 1998. – **21**, N 4. – P. 199 – 206.