

УДК 541.49:547.442

**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ
И СТРОЕНИЕ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II)
С ГЕКСАФТОРАЦЕТИЛАЦЕТОНОМ И МЕТИЛ- И ФЕНИЛКЕТОИМИНАМИ**

П.А. Стабников, И.В. Корольков, В.В. Крисюк, И.А. Байдина

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

E-mail: stabnik@niic.nsc.ru

Статья поступила 23 декабря 2011 г.

С доработки — 13 апреля 2012 г.

Проведен синтез и рентгеноструктурное исследование двух разнолигандных комплексов Cu(II): $(\text{CH}_3\text{C}(\text{NCH}_3)\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CF}_3)\text{Cu}$ (**1**) (пр. гр. $P2_1/c$, $a = 7,0848(12)$, $b = 17,854(3)$, $c = 11,837(2)$ Å, $\beta = 100,495(6)^\circ$, $V = 1472,4(4)$ Å³, $Z = 4$), $(\text{CH}_3\text{C}(\text{NC}_6\text{H}_5)\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CF}_3)\text{Cu}$ (**2**) (пр. гр. $P-1$, $a = 9,1119(4)$, $b = 9,6954(4)$, $c = 11,1447(6)$ Å, $\alpha = 113,784(2)$, $\beta = 92,383(2)$, $\gamma = 95,402(2)^\circ$, $V = 893,52(7)$ Å³, $Z = 2$). Структуры молекулярные, построены из нейтральных разнолигандных комплексов меди. Центральный атом меди имеет координационное окружение (3O+N) со средними расстояниями Cu—O 1,948 и Cu—N 1,932 Å, хелатный угол O—Cu—N(cp) равен 94,0°. В структурах комплексы объединены в димерные ассоциаты с расстояниями Cu...Cu 3,197 (для **1**) и 3,246 Å (для **2**). Летучесть разнолигандных комплексов **1** и **2** находится в интервале между летучестями исходных голигандных комплексов.

Ключевые слова: разнолигандные комплексы меди(II), кристаллическая структура, упаковка молекул, летучесть.

ВВЕДЕНИЕ

Кетоиминаты металлов являются аналогами β-дикетонатов, у которых один из атомов кислорода заменен на иминную группу. Кетоиминаты и β-дикетонаты металлов, имеющие одинаковый набор заместителей в лиганде, обладают и близкой летучестью [1], благодаря этому они широко используются для получения металлических, оксидных и фторидных покрытий методом МО CVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) [2, 3]. Однако физико-химические свойства кетоиминатов металлов изучены недостаточно. При замене в кетоиминатах атома водорода у азота на CH₃- или C₆H₅-группу лиганды разворачиваются относительно друг друга из-за отталкивания, и молекулы комплексов становятся неплоскими. Угол разворота металлоциклов достигает 47,2° в бис-метилкетоиминате [4] и 44,0° [5] в бис-фенилкетоиминате меди(II). Разнолигандные комплексы меди(II) с β-дикетонами хорошо известны [6, 7], данные об исследовании разнолигандных комплексов меди(II) с кетоимидами в литературе практически отсутствуют.

В настоящей работе синтезированы и охарактеризованы методом РФА, РСА, ИК и ТГ два новых разнолигандных комплекса меди(II), в которых один из лигандов — гексафторацетил-ацетон, а другой — метилкетоимин Cu(Me-ki)(hfa) (**1**) или фенилкетоимин Cu(Ph-ki)(hfa) (**2**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез комплексов проводили как описано в работе [6], на основе исходных гомолигандных комплексов меди(II) [4, 5, 8]. Полученные соединения хорошо растворимы в хлороформе, бензоле и толуоле, при растворении в ацетоне, спирте и этилацетате соединения разрушаются. Выращивание монокристаллов разнолигандных комплексов, пригодных для структурных исследований, проводили на воздухе медленным испарением бензольных растворов. Температура плавления кристаллов установлена на столике Бюэтиуса: для **1** $T_{пл}$ 160—163, для **2** $T_{пл}$ 177—178 °С.

Результаты элементного анализа на С, Н, N, F получены на Carlo-Erba 1106 (Italy). Для **1** найдено, %: С 34,6, Н 2,9, N 3,8, F 29,6. Для $C_{11}H_{11}O_2NF_6$ рассчитано, %: С 34,5, Н 2,9, N 3,7, F 29,8. Для **2** найдено, %: С 43,4, Н 2,9, N 3,4, F 25,4. Для $C_{16}H_{13}O_2NF_6$ рассчитано, %: С 43,2, Н 3,0, N 3,2, F 25,6.

ИК спектры комплексов регистрировали на ИК—Фурье спектрометре SCIMITAR FTS-2000, в таблетках KBr, в интервале волновых чисел 400—4000 cm^{-1} .

Рентгенофазовый анализ поликристаллов проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (CuK_{α} -излучение, Ni фильтр, диапазон 5—45° 2 θ , шаг 0,03° 2 θ , накопление 1 с, комнатная температура). Образцы для исследования готовили следующим образом: поликристаллы истирали в агатовой ступке и наносили на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы, покрытую тонким слоем вазелинового масла. Индексирование проводили по аналогии с теоретическими дифрактограммами монокристаллов. По данным РФА исследованные образцы соот-

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные и характеристики дифракционного эксперимента для соединений 1 и 2

Параметр	Соединение 1	Соединение 2
Стехиометрическая формула	$C_{11}H_{11}F_6NO_3Cu$	$C_{16}H_{13}F_6NO_3Cu$
Молекулярный вес	382,7	444,8
Сингония	Моноклинная	Триклинная
Пространственная группа	$P2_1/c$	$P-1$
$a, b, c, \text{Å}$	7,0848(12), 17,854(3), 11,837(2)	9,1119(4), 9,6954(4), 11,1447(6)
$\alpha, \beta, \gamma, \text{град.}$	90, 100,459(6), 90	113,784(2), 92,383(2), 95,402(2)
$V, \text{Å}^3$	1472,4(4)	893,52(7)
Z	4	2
Плотность (расчетная), g/cm^3	1,727	1,653
Коэффициент поглощения, μ, mm^{-1}	1,559	1,298
$F(000)$	764	446
Размер кристалла, мм	0,35×0,17×0,05	0,16×0,11×0,10
Диапазон сбора данных по θ , град.	от 2,28 до 30,53	от 2,25 до 30,56
Пределы h, k, l	$-9 \leq h \leq 9, -20 \leq k \leq 25,$ $-16 \leq l \leq 16$	$-13 \leq h \leq 12, -13 \leq k \leq 13,$ $-15 \leq l \leq 15$
I_{hkl} изм. / независ. / R_{int}	14138 / 4310 / 0,0792	20050 / 5370 / 0,0517
Полнота сбора данных по $\theta = 25,0^\circ, \%$	95,2	98,3
Макс. и мин. пропускание	0,9261 и 0,6114	0,8812 и 0,8192
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F^2	
$N_{ref} / \text{огр.} / N_{par}$	4310 / 0 / 231	5370 / 0 / 300
S -фактор по F^2	0,928	0,977
R -фактор [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0594, wR_2 = 0,1408$	$R_1 = 0,0447, wR_2 = 0,0888$
R -фактор (все данные)	$R_1 = 0,1429, wR_2 = 0,1826$	$R_1 = 0,0957, wR_2 = 0,0992$
Остаточные экстремумы, $e/\text{Å}^3$	0,883, -0,976	0,333, -0,268

Основные межатомные расстояния d (Å) и валентные углы ω (град.) для соединений **1** и **2**

Связь	d		Угол	ω	
	1	2		1	2
Cu(1)—O(1)	1,901(3)	1,908(6)	O(1)—Cu(1)—N(1)	93,69(13)	94,3(3)
Cu(1)—N(1)	1,936(3)	1,927(8)	O(1)—Cu(1)—O(3)	173,59(13)	174,4(3)
Cu(1)—O(3)	1,962(3)	1,900(6)	N(1)—Cu(1)—O(3)	91,86(13)	90,7(3)
Cu(1)—O(2)	1,995(3)	2,025(7)	O(1)—Cu(1)—O(2)	85,60(12)	86,0(3)
O(1)—C(1)	1,299(5)	1,291(10)	N(1)—Cu(1)—O(2)	172,77(15)	170,3(4)
O(2)—C(6)	1,235(5)	1,245(11)	O(3)—Cu(1)—O(2)	88,49(12)	88,6(3)
O(3)—C(8)	1,257(5)	1,244(12)	C(1)—O(1)—Cu(1)	121,9(3)	123,0(6)
N(1)—C(3)	1,307(5)	1,268(11)	C(6)—O(2)—Cu(1)	127,0(3)	125,5(6)
N(1)—C(11)	1,471(6)	1,462(12)	C(8)—O(3)—Cu(1)	127,5(3)	131,2(7)
C(1)—C(2)	1,367(6)	1,361(13)	C(3)—N(1)—Cu(1)	122,4(3)	124,6(6)
C(1)—C(4)	1,505(6)	1,473(10)	O(1)—C(1)—C(2)	124,6(4)	123,8(7)
C(2)—C(3)	1,431(6)	1,502(12)	C(1)—C(2)—C(3)	126,2(4)	125,6(8)
C(3)—C(5)	1,502(6)	1,558(11)	N(1)—C(3)—C(2)	122,2(4)	121,7(8)
C(6)—C(7)	1,396(7)	1,388(14)	O(2)—C(6)—C(7)	128,2(4)	128,6(9)
C(6)—C(9)	1,540(7)	1,515(14)	C(8)—C(7)—C(6)	120,2(4)	120,1(9)
C(7)—C(8)	1,365(6)	1,412(14)	O(3)—C(8)—C(7)	128,5(4)	125,6(9)
C(8)—C(10)	1,535(7)	1,572(13)	C—C—F	109,2—114,4	107,5—115,2
C—F	1,24—1,46	1,214—1,401	C—C—C(Ph)		119,1—121
C—C(Ph)		1,368—1,397			

ветствуют монокристаллам Cu(Me-ki)(hfa) и Cu(Ph-ki)(hfa), лишних линий не обнаружено, что свидетельствует об однофазности полученных продуктов.

Термогравиметрические измерения проводили с использованием микротермовесов TG 209 F1 Iris® фирмы NETZSCH. Масса навески 20 мг, Al₂O₃-тигель, в атмосфере гелия, скорость потока газа 70 мл/мин, скорость нагрева 10 град./мин. Обработку результатов экспериментов проводили с использованием стандартного пакета программного обеспечения Proteus Analysis [9].

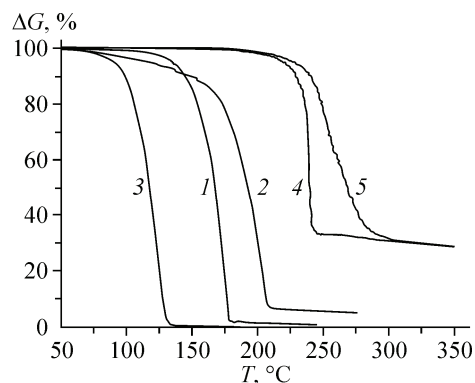
Рентгеноструктурное исследование. Для расшифровки кристаллических структур параметры элементарных ячеек и экспериментальные интенсивности измерены на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенный двухкоординатным CCD-детектором (MoK_α-излучение, графитовый монохроматор, комнатная температура). Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены в анизотропно-изотропном (для H) приближении, атомы водорода заданы геометрически, CF₃-группы в соединении **2** разупорядочены по двум положениям. Кристаллографические характеристики и параметры экспериментов приведены в табл. 1. Все расчеты проводились по комплексу программ SHELX-97 [10]. Позиционные и тепловые параметры атомов для структур соединений **1** и **2** депонированы в Кембриджском банке структурных данных: номер CCDC 857485 для **1**; CCDC 857486 для **2**. Основные межатомные расстояния и валентные углы комплексов приведены в табл. 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты термогравиметрического исследования новых разнолигандных комплексов, а также исходных соединений представлены на рис. 1.

Летучесть полученных разнолигандных комплексов находится в интервале между летучестью исходных гомолигандных комплексов, как и для других известных разнолигандных ком-

Рис. 1. Кривые потери массы Cu(Me-ki)(hfa) (1), Cu(Ph-ki)(hfa) (2), Cu(hfa)₂ (3), Cu(Me-ki)₂ (4), Cu(Ph-ki)₂ (5)



плексов меди(II) [4]. Если выше 240 °С кетоиминатные гомолигандные комплексы начинают разлагаться, то разнолигандные комплексы **1** и **2** успевают испариться до начала разложения.

Структуры исследованных соединений молекулярные, построены из нейтральных разнолигандных комплексов меди(II). Строение комплексов с нумерацией атомов приведено на рис. 2. Атом меди в обеих структурах расположен в общем положении и имеет координационное окружение (CuO₃N), образованное двумя атомами кислорода hfa-лиганда и атомами азота и кислорода кетоиминного лиганда. Отклонение атома Cu от среднеквадратичной координационной плоскости составляет 0,07 (для **1**) и 0,10 Å (для **2**).

Средние значения расстояний Cu—O, Cu—N и хелатного угла O—Cu—N в кетоиминатных металлоциклах равны 1,904, 1,932 Å и 94,0° соответственно. Во фторированных циклах хелатный угол O—Cu—O (ср) равен 88,5°, а различие в связях Cu—O составляет 0,03 для соединения **1** и 0,12 Å для соединения **2** при Cu—O_{ср} 1,970 Å.

В соединении **2** *транс*-угол O—Cu—N уменьшен до 170,3°. Металлоциклы фторированных лигандов в обеих структурах практически плоские, углы перегиба по линии O...O не превышают 1,3°. В кетоиминатных металлоциклах перегибы по линии O...N достигают 26,1° (для **1**) и 19,1° (для **2**). Фенильное кольцо в комплексе **2** плоское и повернуто относительно координационного квадрата на угол 96,8°.

В кетоиминатных лигандах средние значения длин связей O—C (1,295) и N—C (1,287 Å) отличаются незначительно, разница в оценках связей C—C_γ (ср) со стороны O (1,36) и N (1,47 Å) составляет ~0,1 Å, расстояния C—C_{Me}(ср) и N—C_{Me}(ср) равны 1,51 и 1,47 Å.

Средние характеристики связей O—C, C—C_γ, C—C_{Me} и C—F в лигандах hfa равны 1,25, 1,39, 1,54 и 1,29 Å соответственно.

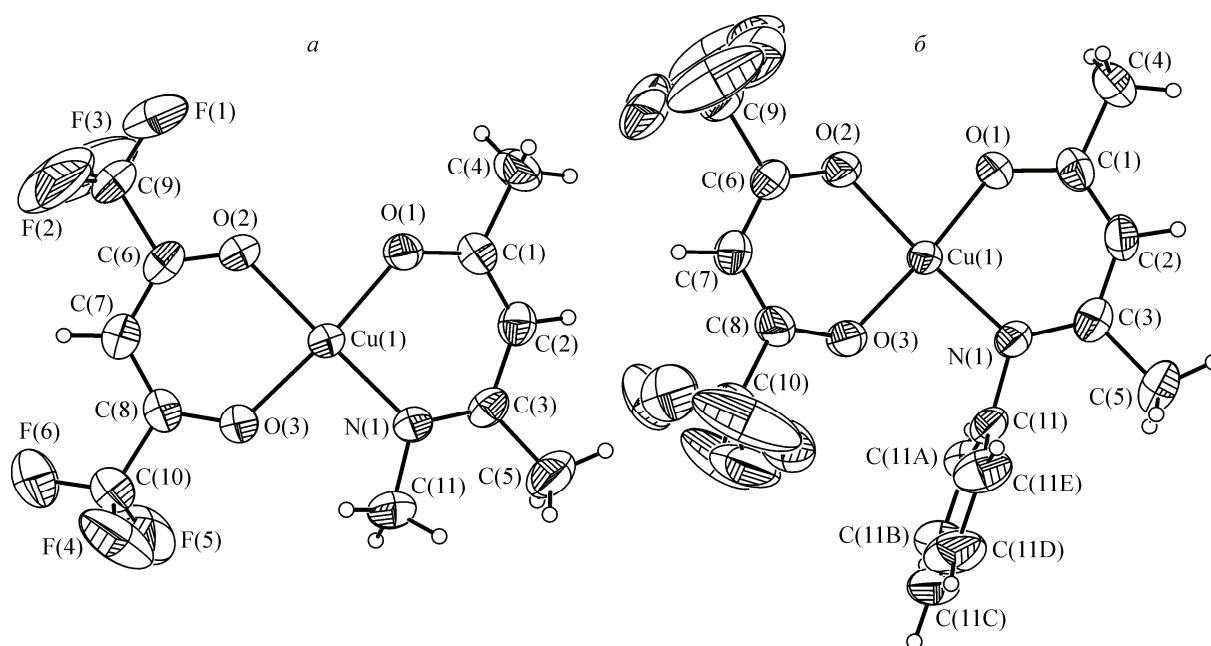


Рис. 2. Строение молекул Cu(Me-ki)(hfa) (а) и Cu(Ph-ki)(hfa) (б)

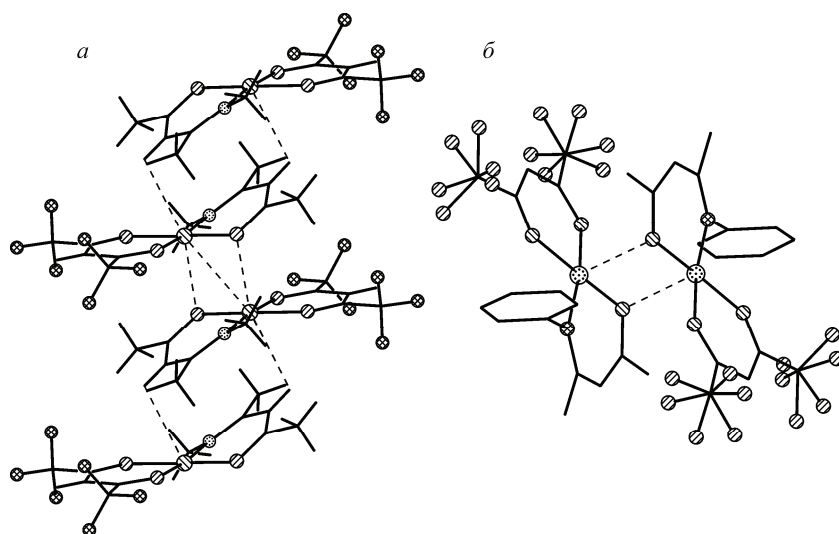


Рис. 3. Центросимметричные димеры в структурах $\text{Cu}(\text{Me-ki})(\text{hfa})$ (а) и $\text{Cu}(\text{Ph-ki})(\text{hfa})$ (б)

В обеих структурах молекулы комплексов объединяются в центросимметричные димеры (рис. 3) за счет дополнительного взаимодействия между центральным атомом Cu одной молекулы и атомом кислорода кетоиминного лиганда соседней молекулы. Длины дополнительных связей $\text{Cu}\dots\text{O}$ в обоих соединениях практически одинаковы и составляют $2,50 \text{ \AA}$, при этом расстояния $\text{Cu}\dots\text{Cu}$ в димерах равны $3,196$ (для **1**) и $3,246$ (для **2**). Подобная координация Cu описана для исследованных нами ранее разнелигандных комплексов $\text{Cu}(\text{aa})(\text{hfa})$ [11] и $\text{Cu}(\text{ba})(\text{hfa})$ [12], где aa — ацетилацетонат, ba — бензоилацетонат.

Общая упаковка молекул в исследованных кристаллах приведена на рис. 4. В структуре **1** димеры упакованы вдоль оси X в одномерные бесконечные стопки с расстояниями $\text{Cu}\dots\text{Cu}$ между димерами $5,182 \text{ \AA}$. Из стопок, связанных между собой ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями $\text{F}\dots\text{F}$, с минимальными оценками $3,02 \text{ \AA}$, в структуре **1** формируются слои перпендикулярно оси Z с $d(020) = 8,93 \text{ \AA}$. В структуре **2** в направлении $[100]$ димеры упакованы по гексагональному мотиву 6^3 с расстояниями $\text{Cu}\dots\text{Cu}$ между димерами $>8,02 \text{ \AA}$. Межмолекулярные контакты $\text{F}\dots\text{F}$ и $\text{F}\dots\text{H}$ имеют минимальные оценки $>2,77$ и $>2,52 \text{ \AA}$.

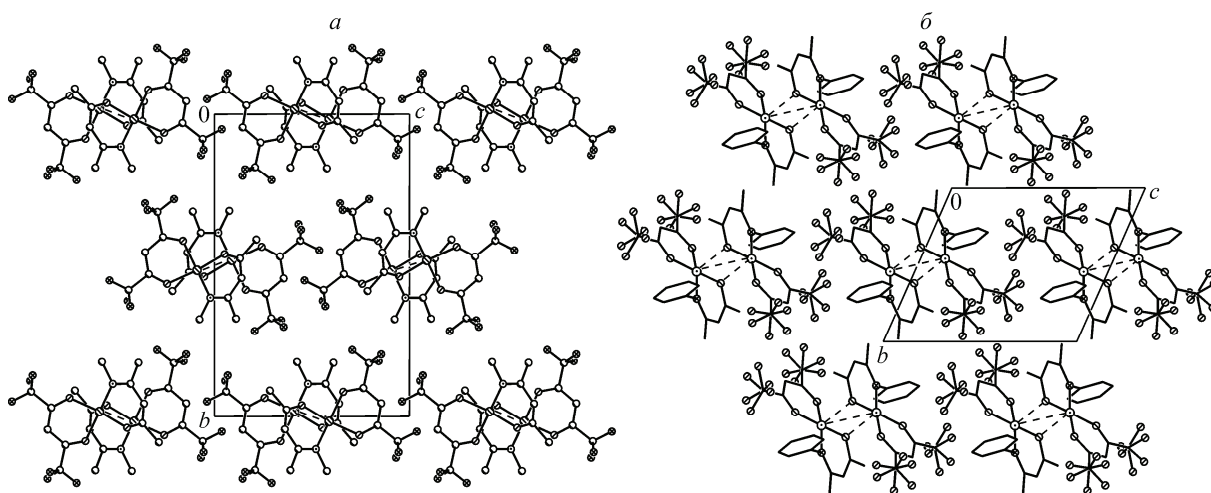


Рис. 4. Упаковка комплексов в кристаллах $\text{Cu}(\text{Me-ki})(\text{hfa})$ (а) и $\text{Cu}(\text{Ph-ki})(\text{hfa})$ (б)

ВЫВОДЫ

Таким образом, синтезированы и исследованы новые разнолигандные комплексы меди(II) с кетоиминами — $\text{Cu}(\text{Me-ki})(\text{hfa})$ и $\text{Cu}(\text{Ph-ki})(\text{hfa})$. Разворотов металлоциклов относительно друг друга в исследованных комплексах нет. Молекулы разнолигандных комплексов объединены в кристалле в димерные ассоциаты. При этом квадратная координация атома меди дополняется до пирамидальной (4+1) атомами кислорода, принадлежащими соседним молекулам. Расстояния $\text{Cu}\dots\text{Cu}$ в димерах 3,196 и 3,246 Å. Для голигандных кетоиминатных комплексов димеризация не характерна [7].

Полученные гетеролигандные комплексы являются более летучими и термически устойчивыми, чем их бис-кетоиминатные аналоги.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 11-03-00197а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Игуменов И.К., Чумаченко Ю.В., Земсков С.В.* Проблемы химии и применения β -дикетонатов металлов / под ред. В.И. Спицина. – М.: Наука, 1982. – С. 100 – 120.
2. *Грибов Б.Г., Домрачев Г.А., Жук Б.В. и др.* Осаждение пленок и покрытий разложением металлоорганических соединений / Под ред. Г.А. Разуваева. – М.: Наука, 1981.
3. *The chemistry of metal CVD / Ed. T. Kodas, M. Hampden-Smith.* – Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo: VCH, 1994.
4. *Байдина И.А., Стабников П.А., Васильев А.Д., Громилов С.А., Игуменов И.К.* // Журн. структур. химии. – 2004. – **45**, N 4. – С. 706 – 712.
5. *Брындин В.Е., Смоленцев А.И., Стабников П.А., Игуменов И.К.* // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**, N 3. – С. 575 – 578.
6. *Стабников П.А., Байдина И.А., Краденов К.В., Громилов С.А., Игуменов И.К.* // Изв. СО АН СССР. – 1989. – Вып. 5. – С. 21 – 28.
7. *Громилов С.А., Байдина И.А.* // Журн. структур. химии. – 2004. – **45**, N 6. – С. 1076 – 1127.
8. *Байдина И.А., Громилов С.А., Стабников П.А., Романенко Г.В.* // Журн. структур. химии. – 2004. – **45**, N 3. – С. 506 – 511.
9. NETZSCH Proteus Thermal Analysis v.4.8.1. – NETZSCH-Gerätebau—Bayern, Germany, 2005.
10. *Sheldrick G.M.* SHELX97. Release 97-2. – University of Göttingen, Germany, 1998.
11. *Байдина И.А., Стабников П.А., Игуменов И.К., Борисов С.В.* // Координац. химия. – 1986. – **32**, N 4. – С. 543 – 548.