

УДК 546.562+547.442+541.6

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ДАВЛЕНИЕ ПАРА КОМПЛЕКСА МЕДИ(II)
С 2,2,6,6-ТЕТРАМЕТИЛ-4-ФТОРОГЕПТАН-3,5-ДИОНОМ**

© 2008 К.В. Жерикова*, Н.Б. Морозова, И.А. Байдина, С.В. Сысоев, И.К. Игуменов

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

Статья поступила 25 апреля 2007 г.

Проведен синтез и рентгеноструктурное исследование (автодифрактометр Bruker AXS P4, MoK α -излучение) 2,2,6,6-тетраметил-4-фторогептан-3,5-дионата меди(II). Кристаллографические данные C₂₂H₃₆CuF₂O₄: $a = 5,9165(4)$, $b = 10,2787(7)$, $c = 10,5223(8)$ Å, $\alpha = 81,383(3)$, $\beta = 76,106(3)$, $\gamma = 83,778(3)^\circ$, пространственная группа $P1$, $V = 612,42(7)$ Å³, $Z = 1$, $d_{\text{выч}} = 1,264$ г/см³. Структура молекулярная, атом меди имеет плоскоквадратную координацию атомами кислорода, принадлежащими двум β -дикетонатным лигандам, среднее расстояние Cu—O равно 1,895 Å, $\angle\text{O—Cu—O}$ 92,5°. В структуре молекулы связаны только ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. Методом потока исследованы температурные зависимости давления насыщенного пара и рассчитаны стандартные термодинамические параметры процесса сублимации комплекса: $\Delta H_{\text{субл}}^0 = 115,6 \pm 1,1$ кДж/моль, $\Delta S_{\text{субл}}^0 = 204,9 \pm 2,5$ Дж/моль·К.

Ключевые слова: медь(II), β -дикетонаты, синтез, рентгеноструктурный анализ, давление пара.

В работах по исследованию летучих β -дикетонатов металлов в качестве одного из основных вопросов рассматривается зависимость свойств соединений от типа хелатирующего лиганда. К настоящему времени строение и термические свойства ряда летучих β -дикетонатов меди(II) молекулярного типа с различными концевыми заместителями в лиганде достаточно хорошо изучены [1–6]. На многочисленных примерах было установлено, что введение трифторметильной группы в качестве заместителя существенным образом увеличивает летучесть хелатов металлов [7–10]. Однако данные о влиянии заместителя — атома галогена в γ -С положении — на структуру и термическое поведение соединений практически отсутствуют, что, возможно, связано с бытующим в литературе мнением о малой летучести такого типа хелатов. Например, в пределах известных данных любое замещение γ -атомов водорода в ацетилацетонатах металлов приводит к понижению термостабильности [11].

Ранее нами исследованы структуры и термические свойства γ -Cl-, Br-, I-замещенных ацетилацетонатов иридия(III) и отмечен факт увеличения летучести такого рода хелатов по сравнению с исходным *трис*-ацетилацетонатом иридия(III) [12]. Показано, что по сравнению с ацетилацетонатом иридия(III) введение заместителей в γ -положение существенного влияния на кристаллографические характеристики не оказывает, за исключением комплекса Ir(acacCl)₃, который имеет димерную структуру. Аналогичные данные для γ -F-замещенных комплексов не были получены из-за трудностей синтеза и низкого выхода конечных продуктов.

В этой связи на примере 2,2,6,6-тетраметил-4-фторогептан-3,5-дионатного комплекса меди(II) представляется интересным исследование влияния γ -F-заместителя на структуру и свой-

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

ства соединения. Таким образом, настоящая работа посвящена синтезу, определению кристаллической структуры и исследованию термических свойств нового летучего хелата меди(II) с 2,2,6,6-тетраметил-4-фторогептан-3,5-дионом—Cu(tfhd)₂.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез Cu(tfhd)₂. К раствору ацетата меди(II) Cu(AcO)₂·H₂O (1,24 г, 6,2 ммоль) в 10 мл воды добавляли раствор избытка лиганда Htfhd (6,3 г, 31,0 ммоль) в 10 мл EtOH. Выпавшие пластинчатые кристаллы отфильтровывали и сушили на воздухе. Продукт синтеза очищали перекристаллизацией из бензола. Выход 2,0 г (70 %). Соединение представляет собой кристаллическое вещество темно-оливкового цвета, хорошо растворимое в обычных органических растворителях, *T*_{пл} 196—198 °С. Найдено, %: С 56,29, Н 7,56, F 8,39. Для C₂₂H₃₆CuF₂O₄ вычислено, %: С 56,77, Н 7,74, F 8,17.

ИК спектр зарегистрирован на приборе Scimitar FTS 2000 в области 40—4000 см⁻¹ (образец 2 мг в таблетках KBr).

Масс-спектрометрическое исследование проведено на масс-спектрометре МИ-1201В с энергией ионизирующих электронов 35 эВ при температуре ионизационной камеры 130 °С и температуре вещества 120 °С. Элементный состав ионов определяли по массовому числу и изотопному составу. В табл. 1 представлены относительные интенсивности ионов масс-спектра комплекса Cu(tfhd)₂.

Т а б л и ц а 1

Масс-спектр комплекса Cu(tfhd)₂ (L = tfhd)

Ион ⁺	<i>M/z</i>	Относительная интенсивность, %	Ион ⁺	<i>M/z</i>	Относительная интенсивность, %
[CuL ₂]	465	100	[CuL—CH(CH ₃) ₃]	206	21
[CuL ₂ —C ₂ H ₆]	435	22	[HL]	202	11
[HCuL]	265	29	[HL—C(CH ₃) ₃]	145	9
[CuL]	264	35	[CO(CH ₃) ₂]	58	111
[CuL—H]	263	10	[COCH ₃]	43	148

Т а б л и ц а 2

Кристаллографические характеристики и параметры дифракционного эксперимента для Cu(tfhd)₂

Брутто-формула	C ₂₂ H ₃₆ CuF ₂ O ₄
Молекулярная масса	466,05
Температура, К	273(2)
Сингония	Триклинная
<i>a, b, c, Å</i>	5,9165(4), 10,2787(7), 10,5223(8)
α, β, γ , град.	81,383(3), 95,538(2), 83,778(3)
<i>V, Å³</i>	612,42(7)
Пространственная группа	<i>P</i> 1
<i>Z</i>	1
<i>V/z, Å³</i>	612,42(7)
<i>d</i> _{выч.} , г/см ³	1,264
Область θ , град.	2,01—30,57
Число эксперим. / независ. отражений	5793 / 3622
<i>R</i> для отражений с <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	0,0456
<i>R</i> для всех отражений	0,0745

Т а б л и ц а 3

Координаты атомов ($\times 10^4$) и эквивалентные тепловые параметры ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) структуры $\text{Cu}(\text{tfhd})_2$

Атом	x	y	z	$U_{\text{экв}}$	Атом	x	y	z	$U_{\text{экв}}$
Cu	0,0000	0,0000	0,0000	0,03750(15)	C(4)	0,4881(4)	0,2140(2)	-0,2982(2)	0,0389(5)
O(1)	0,2166(3)	0,07386(16)	-0,14971(14)	0,0422(4)	C(5)	0,2157(4)	0,2886(2)	0,1859(2)	0,0380(5)
O(2)	0,0661(3)	0,11532(16)	0,10920(14)	0,0426(4)	C(41)	0,7449(4)	0,2032(3)	-0,2880(3)	0,0609(7)
C(1)	0,3323(4)	0,1738(2)	-0,1612(2)	0,0361(5)	C(42)	0,4625(5)	0,1212(3)	-0,3928(2)	0,0532(6)
C(2)	0,3200(4)	0,2424(2)	-0,0550(2)	0,0437(5)	C(43)	0,4134(6)	0,3546(3)	-0,3519(3)	0,0625(8)
C(3)	0,1978(4)	0,2114(2)	0,0752(2)	0,0363(5)	C(51)	0,4707(4)	0,2822(3)	0,1976(3)	0,0558(7)
F	0,4519(3)	0,35048(16)	-0,07956(14)	0,0696(5)	C(52)	0,1230(5)	0,4329(3)	0,1567(3)	0,0565(7)
					C(53)	0,0668(5)	0,2288(3)	0,3167(2)	0,0530(6)

Т а б л и ц а 4

Основные межатомные расстояния d (\AA) и валентные углы ω (град.) в структуре $\text{Cu}(\text{tfhd})_2$

Связь	d	Связь	d	Связь	d
Cu—O(1)	1,8929(14)	C(2)—C(3)	1,394(3)	C(4)—C(42)	1,520(3)
Cu—O(2)	1,8980(15)	C(2)—F	1,384(2)	C(4)—C(43)	1,529(3)
O(1)—C(1)	1,271(2)	C(1)—C(4)	1,538(3)	C(5)—C(51)	1,536(3)
O(2)—C(3)	1,280(2)	C(3)—C(5)	1,534(3)	C(5)—C(52)	1,537(3)
C(1)—C(2)	1,391(3)	C(4)—C(41)	1,540(3)	C(5)—C(53)	1,526(3)
Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω
O(1)—Cu—O(2)	92,48(6)	C(1)—C(2)—C(3)	127,41(19)	C(43)—C(4)—C(41)	110,8(2)
C(1)—O(1)—Cu	128,40(14)	O(2)—C(3)—C(2)	121,60(19)	C(1)—C(4)—C(41)	109,36(19)
C(3)—O(2)—Cu	127,95(14)	O(2)—C(3)—C(5)	116,16(18)	C(53)—C(5)—C(3)	109,60(17)
O(1)—C(1)—C(2)	121,70(19)	C(2)—C(3)—C(5)	122,24(18)	C(53)—C(5)—C(51)	109,1(2)
O(1)—C(1)—C(4)	116,42(19)	C(42)—C(4)—C(43)	108,4(2)	C(3)—C(5)—C(51)	110,08(18)
C(2)—C(1)—C(4)	121,87(18)	C(42)—C(4)—C(1)	109,36(17)	C(53)—C(5)—C(52)	108,35(19)
F—C(2)—C(1)	116,57(18)	C(43)—C(4)—C(1)	110,12(18)	C(3)—C(5)—C(52)	109,59(19)
F—C(2)—C(3)	115,95(19)	C(42)—C(4)—C(41)	108,76(19)	C(51)—C(5)—C(52)	110,1(2)

Для рентгеноструктурного исследования из реакционной смеси были отобраны кристаллы. Рентгеноструктурное исследование проведено на автоматическом дифрактометре Bruker AXS P4 (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор) при комнатной температуре. Кристаллографические данные и параметры эксперимента приведены в табл. 2. Структура решена прямым методом, атомы водорода заданы геометрически, все расчеты проведены по комплексу программ SHELX-97 [13]. Позиционные параметры атомов приведены в табл. 3, основные межатомные расстояния и валентные углы — в табл. 4.

Рентгенографическое исследование соединения проведено на дифрактометре ДРОН-3М (CuK_α -излучение, комнатная температура). Дифрактограмма проиндексирована по данным монокристалльного исследования, лишних линий не обнаружено, что свидетельствует об однофазности полученного продукта.

Термогравиметрические (ТГ) исследования проведены на приборе NETZSCH STA 409 PC/PG. Эксперименты проведены в атмосфере гелия (20—40 мл/мин) со скоростью нагрева 10 град./мин в открытых тиглях, температурный интервал 30—400 °С.

Для определения величин давления насыщенного пара над комплексом использовали метод потока. Подробное описание метода представлено в [14]. Относительная погрешность метода не превышала $\pm 5\%$. Измерения проводили в квазиравновесных условиях. Ошибка опреде-

ления скорости потока газа-носителя не превышала $\pm 2\%$. Точность измерения температуры составляла $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Предварительно проводили калибровку по веществам, давление насыщенных паров которых хорошо известно (NH_4Cl , I_2). Во всем диапазоне температур полученные результаты по давлению паров не зависели от скорости потока газа-носителя (гелия) в интервале 0,5—2 л/ч. Количество вещества, перешедшего в газовую фазу, и количество вещества, сконденсированного в холодной зоне, определяли взвешиванием (по убыли массы вещества в источнике и увеличению массы вещества в холодной зоне). Точность взвешивания составляла $\pm 0,0005$ г. По результатам взвешивания $\text{Cu}(\text{tfhd})_2$ количество вещества, перешедшего в газовую фазу, и количество вещества, сконденсированного в холодной зоне, совпадали — 99,6 и 96,5 % соответственно.

Расчет парциального давления паров производили по уравнению

$$P_0 = P_{\text{общ}} \cdot n / (n + N),$$

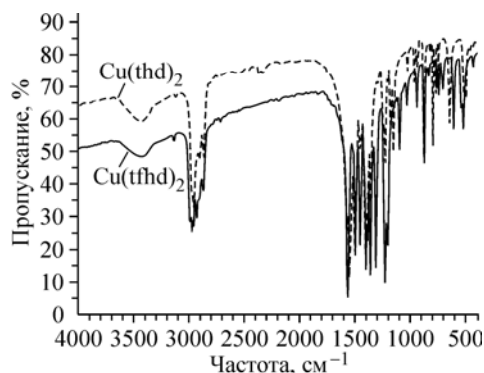
где n — количество перенесенного вещества в молях; N — количество газа-носителя в молях; $P_{\text{общ}}$ — общее давление системы. Было принято, что вещество переходит в газовую фазу в молекулярной форме, что подтверждается данными масс-спектрометрического исследования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлен ИК спектр комплекса $\text{Cu}(\text{tfhd})_2$. Металл координирует молекулу лиганда через атомы кислорода. Об этом свидетельствует наличие полос поглощения в области 400—700 cm^{-1} , относящихся к сложным валентным колебаниям связи Cu—O и деформации хелатного цикла. Для сравнения там же приведен спектр $\text{Cu}(\text{thd})_2$. В исследованном диапазоне длин волн можно отметить одинаковый характер спектров. Для соединений характерно наличие двух сильных полос поглощения в области 1490—1600 cm^{-1} , соответствующих колебаниям связей $\text{C}\cdots\text{O}$ хелатной карбонильной группы и C—C хелатного кольца ($\nu(\text{C}\cdots\text{O})$ 1565 cm^{-1} и $\nu(\text{C—C})$ 1495 cm^{-1} для $\text{Cu}(\text{tfhd})_2$). Валентные колебания связи C—H *трет*-бутильной группы наблюдаются в области от 2800 до 3000 cm^{-1} . Однако в спектре $\text{Cu}(\text{tfhd})_2$ отчетливо наблюдается характеристичная полоса при 1097 cm^{-1} , соответствующая валентным колебаниям связи C—F , которая отсутствует в спектре $\text{Cu}(\text{thd})_2$ [15].

Масс-спектры $\text{Cu}(\text{tfhd})_2$ показывают, что в исследованном температурном интервале соединение стабильно и переходит в газовую фазу в виде мономера. Основным металлсодержащим фрагментом, наблюдаемым в масс-спектре, является пик молекулярного иона $[\text{CuL}_2]^+$ (см. табл. 1).

Структура $\text{Cu}(\text{tfhd})_2$ молекулярная, построена из centrosymmetricных молекул, строение которых показано на рис. 2, а. Атом меди имеет обычную для β -дикетонатных комплексов меди(II) слегка искаженную плоскоквадратную координацию четырьмя атомами кислорода двух β -дикетонатных лигандов. Средние значения длин связей Cu—O , O—C и C—C_γ равны 1,895, 1,276 и 1,392 Å соответственно, хелатный угол O—Cu—O равен $92,48^\circ$. Установлено, что атомы F, находящиеся в γ -положении, не участвуют в дополнительной координации центрального атома меди. Средние значения расстояний C—C_{Me} и C—C в концевых заместителях практически одинаковы и равны 1,536 и 1,531 Å соответственно.



В структуре дипивалоилметаната меди(II) $\text{Cu}(\text{thd})_2$, кристаллизующегося в моноклинной сингонии с пространственной группой $P2_1/c$ (см. рис. 2, б), Cu—O_{cp} и $\angle\text{O—Cu—O}$ равны 1,896 Å и $92,8^\circ$ [16]. В описываемом комплексе отклонения атомов (за исключением атомов концевых метильных групп) от среднеквадратичной координационной плоскости не превышают 0,049 Å, хелатный цикл имеет небольшой перегиб по линии $\text{O}\cdots\text{O}$,

Рис. 1. ИК спектры комплексов $\text{Cu}(\text{tfhd})_2$ и $\text{Cu}(\text{thd})_2$

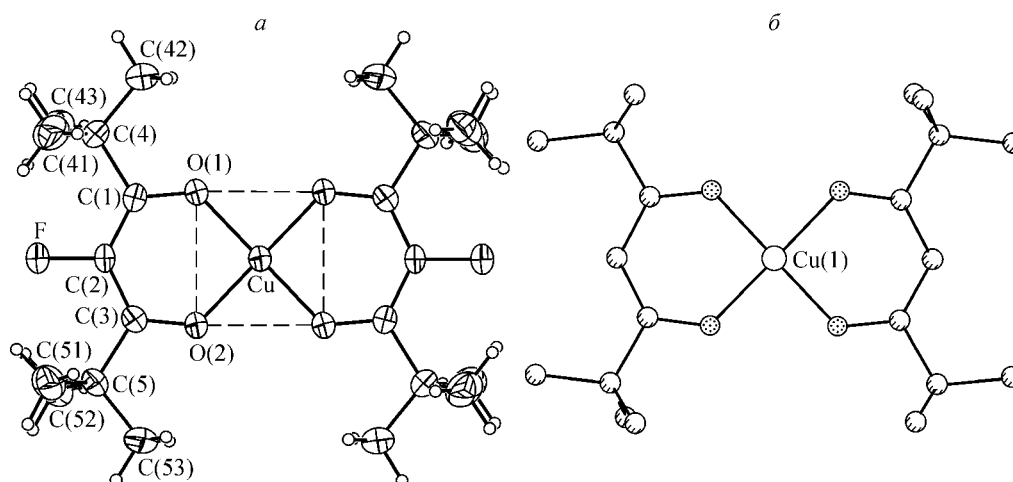


Рис. 2. Строение молекулы $\text{Cu}(\text{tfhd})_2$ — а и $\text{Cu}(\text{thd})_2$ — б

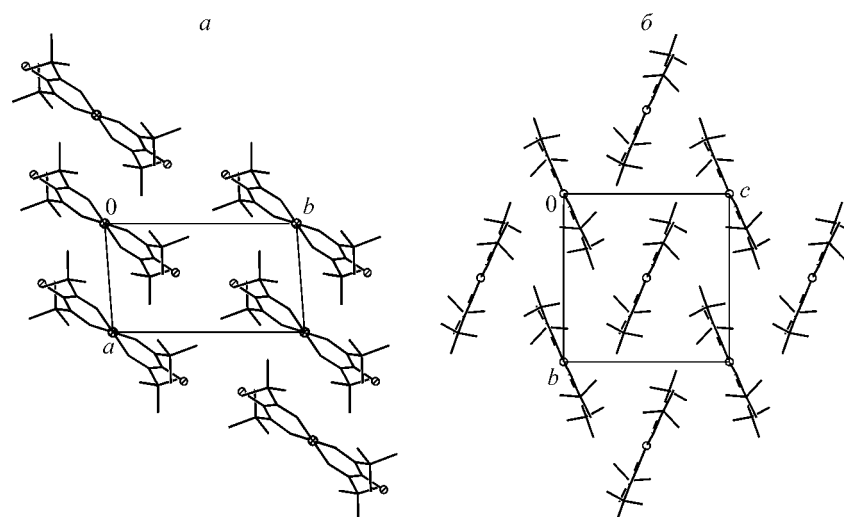


Рис. 3. Вид кристаллической структуры $\text{Cu}(\text{tfhd})_2$ в направлении оси X

равный $5,5^\circ$. Сумма валентных углов в металлоциклах комплекса $\sim 720^\circ$. Длина связи C—F составляет $1,384 \text{ \AA}$.

Общий вид кристаллической структуры в направлении оси X показан на рис. 3, а. Пространственный характер упаковки молекул комплекса. Расстояния Cu...Cu в стопке равны трансляции $a = 5,916 \text{ \AA}$, остальные расстояния Cu...Cu в структуре $> 10,3 \text{ \AA}$. Угол наклона плоскости координационного квадрата к оси стопки составляет $43,1^\circ$. В стопках ближайшие дополнительные контакты центральных атомов меди с соседними молекулами имеют оценки Cu...H $3,27 \text{ \AA}$ (Cu...C $3,93 \text{ \AA}$). Кратчайшие межмолекулярные контакты F...H между стопками равны $2,72 \text{ \AA}$. В структуре можно выделить направление [001], характеризующееся наибольшим межплоскостным расстоянием $d = 10,13 \text{ \AA}$.

Сопоставление строения соединений $\text{Cu}(\text{tfhd})_2$ и $\text{Cu}(\text{thd})_2$ показало, что геометрия координационного узла практически не меняется (расстояния Cu—O_{ср} составляют $1,895$ и $1,896 \text{ \AA}$, углы O—Cu—O равны $92,48$ и $92,8^\circ$ соответственно). Однако во фторированном комплексе меняется ориентация концевых заместителей в лиганде, и упаковка молекул в кристалле имеет характер, отличный от упаковки молекул в кристалле $\text{Cu}(\text{thd})_2$ (см. рис. 3, а, б).

На рис. 4 приведены кривые потери массы для $\text{Cu}(\text{tfhd})_2$ и $\text{Cu}(\text{thd})_2$, которые в данных условиях съемки показывают, что соединения переходят в газовую фазу без разложения, причем комплекс $\text{Cu}(\text{tfhd})_2$ быстрее по сравнению с $\text{Cu}(\text{thd})_2$.

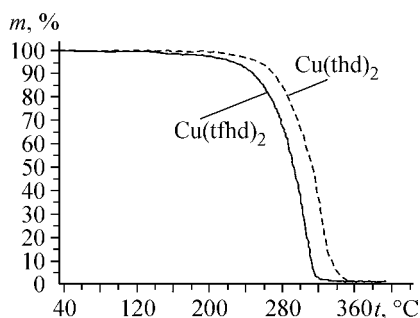


Рис. 4. Термогравиметрические кривые потери массы для $\text{Cu}(\text{tfhd})_2$ и $\text{Cu}(\text{thd})_2$

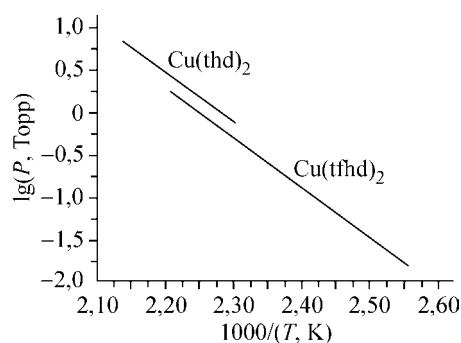


Рис. 5. Температурные зависимости давления насыщенного пара исследуемого комплекса $\text{Cu}(\text{tfhd})_2$ и описанного ранее комплекса $\text{Cu}(\text{thd})_2$ [4]

Т а б л и ц а 5

Термодинамические параметры процесса сублимации комплексов

Соединение	Метод	Число точек	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$\ln P_{\text{атм}} = -A/T + B$		$\Delta H_T^0,$ кДж/моль	$\Delta S_T^0,$ Дж/моль·К
				A	B		
$\text{Cu}(\text{tfhd})_2$	Поток	10	119—180	13920	24,7	$115,6 \pm 1,1$	$204,9 \pm 2,5$
$\text{Cu}(\text{thd})_2$ [4]	Мембрана	19	161—195	13430	24,0	$111,6 \pm 2,1$	$199,8 \pm 4,2$

На рис. 5 приведены графики температурной зависимости давления насыщенного пара $\text{Cu}(\text{tfhd})_2$ и $\text{Cu}(\text{thd})_2$ [4]; данные получены методом потока и статическим методом с мембранным нуль-манометром. В табл. 5 приведены стандартные термодинамические характеристики данных соединений. Можно видеть, что соединения имеют близкую летучесть, хотя комплекс $\text{Cu}(\text{thd})_2$, в отличие от данных ТГ, в исследуемом температурном интервале является несколько более летучим.

Таким образом, в настоящей работе описаны синтез, кристаллическая структура и исследование термических свойств нового β -дикетоната $\text{Cu}(\text{II})$ — $\text{Cu}(\text{tfhd})_2$. Показано, что введение фтора в γ -положение не влияет существенным образом на структурные и термодинамические характеристики процесса сублимации по сравнению с комплексом $\text{Cu}(\text{thd})_2$.

Авторы выражают благодарность А.В. Алексею за проведение рентгенографического исследования, Е.В. Пересыпкиной за проведение рентгеноструктурного исследования, П.П. Семянникову за снятие масс-спектров, Н.И. Алферовой и Л.А. Шелудяковой за проведение ИК-спектроскопического эксперимента и Дж.А. Норману (John A. Norman, Air Products and Chemicals, Inc., USA) за предоставление Htfhd.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Байдина И.А. Кристаллохимическое исследование молекулярных кристаллов комплексов меди(II) с β -дикетонами. Дис. ... к.х.н. – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2000.
2. Игуменов И.К., Чумаченко Ю.И., Земсков С.В. Строение, свойства и применение бета-дикетонатов металлов. – М.: Наука, 1978. – С. 105 – 109.
3. Игуменов И.К., Чумаченко Ю.В., Земсков С.В. // Координац. химия. – 1978. – 4, № 2. – С. 163 – 168.
4. Игуменов И.К., Чумаченко Ю.В., Земсков С.В. // Проблемы химии и применения бета-дикетонатов металлов. – М.: Наука, 1982. – С. 100 – 120.
5. Стабников П.А., Байдина И.А., Сысоев С.В. и др. // Журн. структур. химии. – 2003. – 44, № 6. – С. 1158 – 1165.
6. Liskovskaya T.I., Bulusheva L.G., Okotrub A.V. et al. // Phys. IV Fr. – 2001. – 11. – P. Pr.69 – Pr.76.
7. Игуменов И.К., Чумаченко Ю.М. // Бета-дикетонаты металлов. – М.: Наука, 1978. – С. 45 – 49.

8. *Игуменов И.К., Исакова В.Г., Земсков С.В.* // Координац. химия. – 1985. – **11**, № 10. – С. 845 – 850.
9. *Вуков А.Ф., Морозова Н.В., Игуменов И.К., Сысов С.В.* // J. Therm. Anal. – 1996. – **46**. – P. 1551 – 1561.
10. *Морозова Н.В., Сысов С.В., Игуменов И.К., Golubenko A.N.* // Ibid. – P. 1367 – 1373.
11. *Bett S.J., Fletcher G., Garnett J.L.* // Radiat. Phys. Chem. – 1986. – **28**, N 2. – P. 207.
12. *Isakova V.G., Baidina I.A., Morozova N.B., Igumenov I.K.* // Polyhedron. – 2000. – **19**. – P. 1097 – 1103.
13. *Sheldrick G.M.* SHELX-97. Release 97-1. – University of Göttingen, 1997.
14. *Суворов А.В.* Термодинамическая химия парообразного состояния. – Л.: Химия, 1970.
15. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. – М.: Мир, 1976. – С. 212 – 213.
16. *Patnaik S., Guru Row T.N., Raghunathan L. et al.* // Acta Crystallogr., Sect. C.: Cryst. Struct. Commun. – 1996. – **52**. – P. 891.