

УДК 547.442+546.562+546.81

**ЯВЛЕНИЕ *транс*—*цис*-ИЗОМЕРИЗАЦИИ β -ДИКЕТОНАТА МЕДИ(II)
ПРИ СОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ С ГЕКСАФТОРАЦЕТИЛАЦЕТОНАТОМ СВИНЦА(II)**

© 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 24 августа 2007 г.

Проведено рентгеноструктурное исследование кристаллов гетеробиметаллического комплекса на основе гексафторацетилацетоната свинца(II) и 2-метокси-2,6,6-триметилгептан-3,5-дионата меди(II), полученного сокристаллизацией $\text{Pb}(\text{hfa})_2$ и *транс*- $\text{Cu}(\text{zis})_2$ в растворе. Установлено, что комплекс меди(II) в новом соединении $\text{Cu}(\text{zis})_2 \cdot \text{Pb}(\text{hfa})_2$ имеет *цис*-конфигурацию. Показано, что основным структурным мотивом данных комплексов являются координационные димеры $\text{Cu}(\text{zis})_2 \cdot \text{Pb}(\text{hfa})_2$, объединенные в полимерные цепочки из чередующихся молекул комплексов. Кристаллографические данные для $\text{Cu}(\text{zis})_2 \cdot \text{Pb}(\text{hfa})_2$: $a = 9,848(2)$, $b = 23,871(5)$, $c = 18,289(4)$ Å, $\beta = 100,23(3)^\circ$, пр. гр. $P2_1/n$, $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 1,701$ г/см³. Расстояние Pb—Cu в димере равно 3,68 Å.

Ключевые слова: медь, свинец, кристаллохимия β -дикетонатов, гетерометаллические комплексы, *цис*—*транс*-изомерия.

ВВЕДЕНИЕ

В наших предыдущих работах [1, 2] описано 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(II) между молекулами комплекса свинца(II), что приводит к образованию цепочек координационных полимеров. Структура молекул комплексов меди(II) и комплекса свинца(II), 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.

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 — *цис*- $\text{Cu}(\text{zis})_2 \cdot \text{Pb}(\text{hfa})_2$, zis = 2-метокси-2,6,6-триметилгептан-3,5-дионат-ион — метокси-замещенный аналог дипивалоилметаната (2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дионата), синтез и физические свойства которого описаны в [3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ранее нами представлено кристаллохимическое исследование трех гетеробиметаллических комплексов меди(II) и свинца(II) — $\text{Cu}(\text{aa})_2 \cdot \text{Pb}(\text{hfa})_2$, $\text{Cu}(\text{hfa})_2 \cdot \text{Pb}(\text{hfa})_2$ [1] и $\text{Cu}(\text{tfa})_2 \cdot \text{Pb}(\text{hfa})_2$ [2] (aa , tfa , gfa — анионы пентадион-2,4, 1,1,1-трифторпентадион-2,4, 1,1,1,5,5,5-гексафторпентадион-2,4 соответственно). Новое соединение $\text{Cu}(\text{zis})_2 \cdot \text{Pb}(\text{hfa})_2$ получено по той же методике, что и в предыдущих работах [1, 2]. Образующийся твердый продукт неоднороден, что подтверждает РФА (ДРОН-3М, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, комнатная температура). Кристаллы одной из

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

Кристаллографические данные и условия дифракционного эксперимента для *цис*-Cu(zis)₂·Pb(hfa)₂

Стехиометрическая формула	C ₃₂ H ₄₀ CuF ₁₂ O ₁₀ Pb
Молекулярный вес	1083,37
Температура, К	293(2)
Длина волны, Å	0,71069
Сингония	Моноклиная
Пространственная группа	P2 ₁ /n
Параметры ячейки: <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	<i>a</i> = 9,848(2), <i>b</i> = 23,871(5), <i>c</i> = 18,289(4)
α, β, γ, град.	α = 90, β = 100,23(3), γ = 90
Объем, Å ³	4231,1(15)
Z	4
Плотность (расчетная), г/см ³	1,701
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	4,577
<i>F</i> (000)	2124
Диапазон сбора данных по θ, град.	от 1,42 до 22,48
Диапазон <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	0 ≤ <i>h</i> ≤ 10, 0 ≤ <i>k</i> ≤ 25, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Число измерен. / независ. рефлексов	5141 / 4828 [<i>R</i> (int) = 0,0235]
Полнота сбора данных по θ = 22,48°, %	87,4
Метод уточнения	Полноматричный МНК по <i>F</i> ²
Число рефлексов / огр. / параметров	4828 / 6 / 506
<i>S</i> -фактор по <i>F</i> ²	0,975
<i>R</i> -фактор [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0,0590, <i>wR</i> 2 = 0,1601
<i>R</i> -фактор (все данные)	<i>R</i> 1 = 0,0867, <i>wR</i> 2 = 0,1809
Коэффициент экстинкции	0,00026(15)
Макс. и мин. остаточной эл. плотности, е/Å ³	4,871 и -0,566

фаз представляют собой сине-зеленые призмы (*T*_{пл} ~125 °С), принадлежащие к моноклиной сингонии, для них выполнено рентгеноструктурное исследование.

Так как при сокристаллизации образовывалась не только исследованная фаза, было проведено дополнительное рентгенографическое исследование остальных фаз. Установлено, что кроме Cu(zis)₂·Pb(hfa)₂ кристаллизуются исходные Pb(hfa)₂ и *транс*-Cu(zis)₂.

Уточнение параметров элементарной ячейки и получение набора экспериментальных интенсивностей для расшифровки кристаллической структуры проведено на автоматическом дифрактометре CAD-4 (MoK_α-излучение, графитовый монохроматор, θ/2θ-сканирование). Структура решена стандартным методом тяжелого атома и уточнена в анизотропно-изотропном (для H и F) приближении. Атомы фтора всех групп CF₃ комплекса свинца(II) разупорядочены. Атомы водорода заданы геометрически. Кристаллографические характеристики и параметры рентгеноструктурного эксперимента приведены в табл. 1. Координаты атомов депонированы в Кембриджский банк структурных данных (<http://www.ccdc.cam.ac.uk>): CCDC № 651999. Основные межатомные расстояния и валентные углы комплексов приведены в табл. 2. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELX-97 [4].

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА Cu(zis)₂·Pb(hfa)₂

Ранее в работах [5, 6] были описаны две кристаллические модификации *транс*-комплекса Cu(zis)₂. В данной работе для синтеза гетерометаллического комплекса был взят *транс*-комплекс меди, соответствующий α-модификации [5]. Однако в полученном соединении комплекс меди(II) имеет *цис*-строение (рис. 1), т.е. в процессе сокристаллизации произошла *транс*—

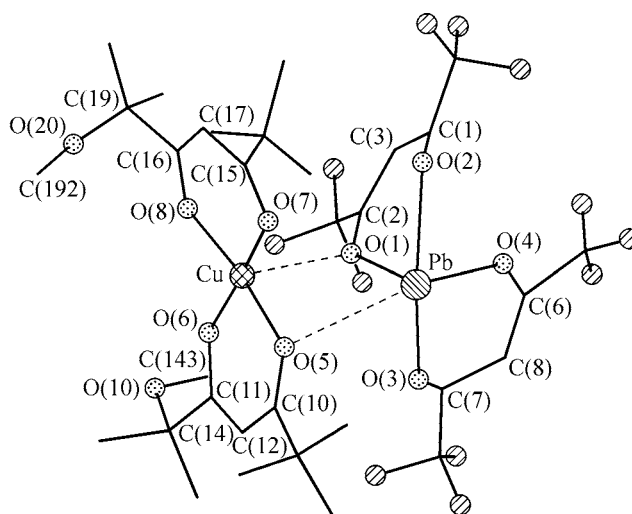
Т а б л и ц а 2

Основные межатомные расстояния d , Å и валентные углы ω , град. для *цис*-Cu(zis)₂·Pb(hfa)₂

Связь	d	Связь	d	Связь	d
Pb—O(4)	2,324(11)	O(1)—C(2)	1,19(3)	C(10)—C(12)	1,41(2)
Pb—O(3)	2,423(11)	O(2)—C(1)	1,17(2)	C(11)—C(12)	1,35(2)
Pb—O(1)	2,477(11)	O(3)—C(7)	1,18(2)	C(11)—C(14)	1,54(2)
Pb—O(2)	2,508(11)	O(4)—C(6)	1,27(3)	C(15)—C(17)	1,36(2)
Pb—O(5)	2,98	O(5)—C(10)	1,250(16)	C(16)—C(17)	1,40(2)
Pb—O(7)	3,31	O(6)—C(11)	1,284(18)	C(16)—C(19)	1,59(2)
Pb—O(20)	3,01	O(7)—C(15)	1,271(17)	C(1)—C(3)	1,52(3)
Cu—O(1)	2,49	O(8)—C(16)	1,291(19)	C(1)—C(4)	1,60(4)
Cu—O(6)	1,892(10)	O(20)—C(19)	1,34(2)	C(2)—C(3)	1,43(3)
Cu—O(8)	1,904(10)	O(20)—C(192)	1,47(2)	C(2)—C(5)	1,48(3)
Cu—O(7)	1,906(10)	O(10)—C(14)	1,40(2)	C(6)—C(8)	1,42(3)
Cu—O(5)	1,933(9)	O(10)—C(143)	1,42(3)	C(6)—C(9)	1,61(4)
				C(7)—C(8)	1,52(4)
Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω
O(4)—Pb—O(3)	75,4(4)	C(2)—O(1)—Pb	129,3(12)	O(6)—C(11)—C(12)	125,3(16)
O(4)—Pb—O(1)	81,6(4)	C(1)—O(2)—Pb	129,4(13)	C(11)—C(12)—C(10)	125,5(15)
O(3)—Pb—O(1)	73,9(4)	C(7)—O(3)—Pb	133,5(13)	O(7)—C(15)—C(17)	128,0(15)
O(4)—Pb—O(2)	72,2(4)	C(6)—O(4)—Pb	132,1(15)	O(8)—C(16)—C(17)	125,0(15)
O(3)—Pb—O(2)	134,2(4)	C(10)—O(5)—Cu	126,2(10)	C(15)—C(17)—C(16)	121,9(16)
O(1)—Pb—O(2)	70,1(4)	C(11)—O(6)—Cu	125,5(10)	O(2)—C(1)—C(3)	124(2)
O(6)—Cu—O(8)	87,7(4)	C(15)—O(7)—Cu	125,4(10)	O(1)—C(2)—C(3)	130(2)
O(6)—Cu—O(7)	174,2(5)	C(16)—O(8)—Cu	126,8(10)	C(2)—C(3)—C(1)	121(2)
O(8)—Cu—O(7)	92,5(4)	C(19)—O(20)—C(193)	120,1(19)	O(4)—C(6)—C(8)	130(3)
O(6)—Cu—O(5)	92,8(5)	C(14)—O(10)—C(143)	112,6(18)	O(3)—C(7)—C(8)	123(2)
O(8)—Cu—O(5)	169,6(5)	O(5)—C(10)—C(12)	123,3(14)	C(6)—C(8)—C(7)	120(3)
O(7)—Cu—O(5)	86,0(4)				

цис-изомеризация. В новом соединении атом Cu координирует четыре атома кислорода собственных лигандов и один атом кислорода, принадлежащий лиганду комплексу свинца(II). Таким образом, для меди КЧ 5, и координационным полиэдром является искаженная квадратная пирамида. Сам комплекс меди(II), точнее координационный узел CuO₄ — основание пирамиды, не является плоским: угол между плоскостями O(6)CuO(5) и O(8)CuO(7) составляет 175,3°.

цис-Комплекс меди не обладает элементами симметрии, расстояния Cu—O меняются в интервале 1,892—1,933 (ср. 1,909 Å), среднее значение хелатных валентных углов O—Cu—O 92,7°. Углы перегиба металлоциклов по линии O...O не-

Рис. 1. Строение димера *цис*-Cu(zis)₂·Pb(hfa)₂

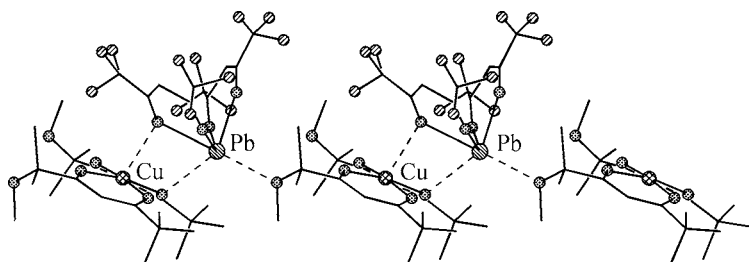


Рис. 2. Структура цепочек координационных полимеров $\text{cis-Cu(zis)}_2 \cdot \text{Pb(hfa)}_2$

значительны и составляют 8,2 и 4°, диэдрический угол между хелатными кольцами 19,8°, *транс*-углы O—Cu—O составляют 169 и 174°. Средние значения длин связей O—C, C—C_γ, C—C_{Me} в хелатных циклах равны 1,27, 1,38, 1,56 Å соответственно, средняя длина связей C—C в заместителях — 1,51 Å. Квадратная координация атома Cu дополняется до пирамидальной (4+1) атомом кислорода комплекса свинца(II) на достаточно коротком расстоянии Cu—O 2,49 Å.

Молекула комплекса Pb(hfa)₂, как и во всех других исследованных комплексных соединениях свинца(II) с β-дикетонами, имеет непланарное строение и не обладает элементами симметрии. Атом свинца координирует четыре атома кислорода двух бидентатно-циклических hfa-лигандов, значения этих координационных связей Pb—O лежат в интервале 2,32—2,51 (ср. 2,43) Å, хелатные углы O—Pb—O имеют среднее значение 72,8°. Углы перегибов металлоциклов по линии O...O составляют 4,4 и 26,8°, причем больший угол перегиба соответствует тому хелатному циклу комплекса свинца(II), в котором атом кислорода координируется атомом меди. Угол между нормальными к плоскостям хелатных колец равен 64,7°. Средние значения длин связей O—C, C—C_γ, C—C_{Me} в лигандах hfa равны 1,20, 1,47, 1,55 Å соответственно, длина связи C—F меняется в широком диапазоне по причине сильного разупорядочения при среднем значении 1,32 Å. Координация атома свинца дополняется до (4+1+1) взаимодействиями с двумя атомами кислорода комплекса меди(II). Эти два соседних атома кислорода, принадлежащие к разным хелатным циклам комплекса Cu(II), и находятся на расстояниях Pb—O 2,98 и 3,31 Å.

В этом же комплексе атом меди, в свою очередь, координирует атом кислорода комплекса свинца(II) (см. выше). В результате за счет взаимного координационного дополнения атомы Pb и Cu сближаются на расстояние Pb...Cu 3,68 Å, образуя димерный ассоциат (см. рис. 1).

Еще один комплекс Cu(II) участвует в дополнительной координации атомом Pb атома O уже метокси-группы на расстоянии Pb—O 3,02 Å, связывая димерные ассоциаты в зигзагообразные полимерные цепочки вдоль оси X. При этом наблюдается различное распределение длин связей для мостиковой метокси-группы по сравнению со свободной (см. табл. 2). Расстояние Cu...Pb между димерами 6,406 Å, угол Cu—Pb—Cu составляет 154° (рис. 2).

Таким образом, в данном соединении тоже реализуются регулярные цепочки чередующихся комплексов металлов. При этом

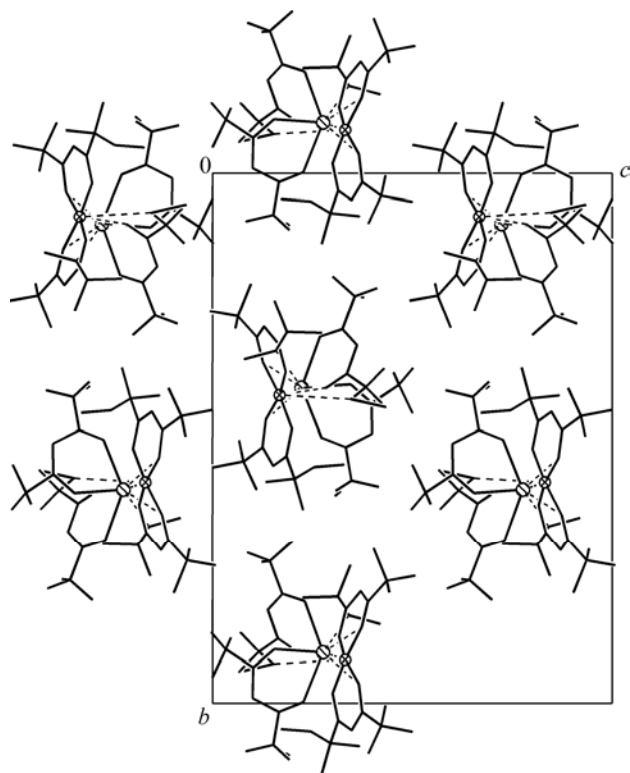


Рис. 3. Общий вид кристаллической структуры вдоль оси X

ярко выражена ассоциация молекул в димеры $\text{Cu}(\text{zis})_2 \cdot \text{Pb}(\text{hfa})_2$, которые связаны между собой гораздо слабее, чем в ранее описанных структурах [1, 2]. Образующиеся цепочки не обладают осевой симметрией и образуют кристалл, проекция элементарной ячейки которого на плоскость YZ показана на рис. 3.

Таким образом, установлено, что в процессе образования гетерометаллического комплекса в данном случае произошла изомеризация комплекса меди(II) — *транс*-изомер перешел в *цис*-изомер. Образование *цис*- $\text{Cu}(\text{zis})_2$ продемонстрировано впервые. Такая особенность строения комплекса $\text{Cu}(\text{II})$ приводит к образованию своеобразных координационных димеров с комплексами свинца(II), которые связаны в полимерные цепочки менее слабыми мостиковыми связями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Байдина И.А., Крисяк В.В., Стабников П.А. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 6. – С. 1123 – 1127.
2. Байдина И.А., Крисяк В.В., Пересыткина Е.В., Стабников П.А. // Там же. – 2008. – **49**, № 2. – С. 317 – 321.
3. Zanina A.S., Shergina S.I., Sokolov I.E., Myasnikova R.N. // Russ. Chem. Bull. – 1995. – **44**, N 4. – P. 689 – 694.
4. Sheldrick C.H. // SHELX-76, Program for crystal determination. – University of Cambridge, England, 1976.
5. Писаревский А.П., Яновский А.И., Стручков Ю.Т. и др. // Координац. химия. – 1994. – **20**, № 2. – С. 132 – 135.
6. Громилов С.А., Байдина И.А. // Журн. структур. химии. – 2004. – **45**, № 6. – С. 1076 – 1127.