

На правах рукописи

РГБ ОД

- 3 янв 2007

БАЙДИНА Иранда Афанасьевна

**КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ
КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) С β -ДИКЕТОНАМИ**

02.00.01 — неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск
2000

Работа выполнена в Институте неорганической химии
Сибирского отделения Российской академии наук

Научные руководители

доктор физико-математических наук, профессор С.В. Борисов
кандидат физико-математических наук С.А. Громилов

Официальные оппоненты

доктор химических наук, профессор С.В. Ларнонов
доктор физико-математических наук Ю.В. Гатиллов

Ведущая организация

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

Защита состоится " 23 " ноября 2000 г. в 10.00
на заседании диссертационного совета Д.002.52.01
в Институте неорганической химии СО РАН по адресу:
просп. Акад. Лаврентьева, 3. Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Института неорганической химии СО РАН

Автореферат разослан " 23 " октября 2000 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук



Л.М. Буянова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Исследование строения вещества является одной из первоочередных задач при изучении и прогнозировании свойств соединений с целью создания новых материалов и технологий. Систематическое изучение большой группы соединений приводит к установлению закономерностей, с помощью которых можно по составу и строению предсказывать свойства.

Интерес к исследованию β -дикетонатных комплексов металлов обусловлен набором их физико-химических свойств, важнейшие из которых — летучесть и термическая стабильность. Эти свойства обуславливают практическую ценность β -дикетонатов, которые широко используются в промышленности для получения металлических и оксидных покрытий методом химического осаждения из газовой фазы. В последнее время особенно возрос интерес к получению и исследованию ориентированных пленок, в том числе на основе β -дикетонатов.

Свойства β -дикетонатов металлов в значительной степени зависят от типа заместителя в лиганде, а β -дикетонаты меди с простейшими заместителями CH_3 , CF_3 , Bu^t , Ph , охватывая практически весь диапазон свойств, характерный для данных комплексов, используются в качестве модельных объектов для выяснения взаимосвязей состав—структура—свойство.

Поиск новых материалов невозможен без выявления особенностей кристаллической структуры, ответственных за конкретные физические свойства, поэтому работы по целенаправленному кристаллохимическому изучению летучих β -дикетонатов являются интересными, актуальными и перспективными.

Цель работы. Определение строения β -дикетонатных комплексов Cu(II) , в том числе с новыми стерически затрудненными β -дикетонами. При этом решались следующие задачи:

- получение детальной информации о строении комплексов и новых лигандов, определение основных стереохимических характеристик;
- изучение и оценка дополнительной к квадратной координации атома меди(II);
- исследование межмолекулярных взаимодействий и особенностей упаковки молекул комплексов в кристаллах;
- выявление общих кристаллохимических особенностей строения летучих β -дикетонатов Cu(II) .

Научная новизна работы. Расшифрованы кристаллические структуры 24 β -дикетонатов меди(II). Получены геометрические характеристики для десяти новых лигандов. Прослежено изменение геометрических характеристик комплексов и межмолекулярных взаимодействий в зависимости от заместителя в лиганде.

Практическая значимость. Полученные структурные данные и проведенный кристаллохимический анализ позволяют установить закономерности строения в классе летучих комплексов, предсказывать возможности получения новых молекулярных соединений, в том числе биметаллических на основе β -дикетонатов Cu(II) , их летучесть и термическую устойчивость. Полученные результаты были использованы для синтеза новых биметаллических соединений Cu и Pb(II) .

Совокупность полученных данных о строении изученных в настоящей работе соединений является существенным вкладом в исследование свойств координационных соединений и может быть использована в качестве справочного материала, а также для теоретических расчетов. Полученные структурные данные внесены в Кембриджский банк структурных данных (CSDB).

На защиту выносятся:

- результаты рентгеноструктурного анализа монокристаллов 24 молекулярных комплексов меди(II) с β -дикетонами, в их числе 6 гомолигандных, 7 разнолигандных комплексов и 11 комплексов с новыми стерически-затрудненными алкокси- β -дикетонами;
- полученные стереохимические характеристики новых лигандов и комплексов Cu(II) ;
- результаты анализа способов упаковки комплексов и межмолекулярных взаимодействий в кристаллах.

Апробация работы. Материалы работы были представлены на V Всесоюзном совещании по кристаллохимии неорганических и координационных соединений (Владивосток, 1989); XII Европейском кристаллографическом совещании (Москва, 1989); VII Международной конференции по пленкам и поверхности (Тайвань, 1994); Национальной кристаллографической конференции (Черноголовка, 1998).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 14 статей.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы и приложения.

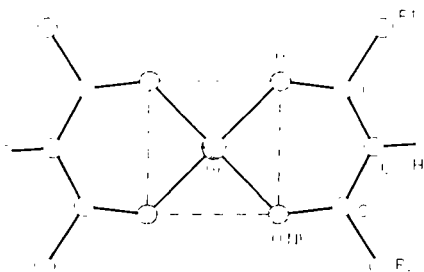
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность темы, рассмотрены цели, научная новизна и практическая значимость работы.

В гл. 1 представлен обзор опубликованных к настоящему времени литературных данных по структурному исследованию β -дикетонатов меди(II). К настоящему времени имеются структурные данные для нескольких сот комплексов Cu(II) с различными β -дикетонами. В наиболее полном объеме результаты структурного исследования β -дикетонатов меди(II) представлены в CSDB. По результатам структурного исследования имеется ряд обзоров [1, 2]. Накопленные структурные данные указывают, что β -дикетонатные лиганды могут различным образом координироваться атомом меди с образованием как молекулярных кристаллов, так и сольватов, клатратов и др. Настоящее исследование посвящено летучим комплексам Cu(II), содержащим только β -дикетонатные лиганды.

В гл. 2 представлены основные экспериментальные результаты проведенного рентгеновского исследования синтезированных комплексов Cu(II) с β -дикетонами и описаны их кристаллические структуры. Ниже показана общая схема молекулы. Концевые заместители R1 и R2 описаны в табл. 1. Центральный атом меди бидентатно координирован двумя атомами кислорода (или кислорода и азота) β -дикетонатного лиганда с образованием шестичленного хелатного металлоцикла. Координация центрального атома меди во всех соединениях с небольшим искажением плоско-квадратная, четыре атома кислорода (или кислорода и азота) образуют координационный квадрат CuO_4 (или CuO_2N_2).

В работе в качестве лигандов использовались β -дикетоны, полные химические названия и обозначения которых приведены в табл. 1.



Т а б л и ц а 1

Лиганды исследованных комплексов Cu(II)

Лиганд	Название	R1	R2
IIаа	ацетилацетон	CH ₃	CH ₃
IIгфа	гексафторацетилацетон	CF ₃	CF ₃
IIдим	динивалоилметан	C(CH ₃) ₃ *	C(CH ₃) ₃
IIдбм	дибензонлметан	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
IIпва	пивалоилацетон	CH ₃	C(CH ₃) ₃
IIба	бензоилацетон	CH ₃	C ₆ H ₅
IIбим	бензоилпивалоилметан	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃
IIтфа	трифторацетилацетон	CF ₃	CH ₃
IIштф	пивалоилтрифторацетон	CF ₃	C(CH ₃) ₃
IIбтфа	бензоилтрифторацетон	CF ₃	C ₆ H ₅
IIктф	1,1,1-трифтор-2-иминопентан-4-он	CF ₃	CH ₃
IIЛ1	2,2,6-триметил-6-метоксигептан-3,5-дион	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₂ OCH ₃
IIЛ2	2,2,6-триметил-6-метокси-5-иминогептан-3-он	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₂ OCH ₃
IIЛ3	5-метил-5-метоксигексан-2,4-дион	CH ₃	C(CH ₃) ₂ OC ₄ H ₉
IIЛ4	2,6-диметил-6-метоксигептан-3,5-дион	CH(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂ OCH ₃
IIЛ5	2,6-диметил-6-бутоксигептан-3-он	CH(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂ OC ₄ H ₉
IIЛ6	8-метил-8-метоксинонан-5,7-дион	(CH ₂) ₃ CH ₃	C(CH ₃) ₂ OCH ₃
IIЛ7	2,2,6-триметил-6-гептен-3,5-дион	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃)=CH ₂
IIЛ8	1-фенил-4-метил-4-метоксипентан-1,3-дион	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₂ OCH ₃
IIЛ9	5,9-диметил-9-метоксидекап-6,8-дион	CH(CH ₃)C ₄ H ₉	C(CH ₃) ₂ OCH ₃
IIЛ10	5-метил-5-метоксигексан-2,4-дион	CH ₃	C(CH ₃) ₂ OCH ₃
IIЛ11	2,2-диметил-5-циклогексилметоксипентандион-3,5	C(CH ₃) ₃	C ₆ H ₁₀ OCH ₃
IIЛ12	1,1,1-трифтор-5-метил-5-метоксигексан-2,4-дион	CF ₃	C(CH ₃) ₂ OCH ₃
IIЛ13	1,1,1-трифтор-4-ульдекафторциклогексилбутан-2,4-дион	CF ₃	C ₆ F ₁₁
IIЛ14	1,1,1,5,5,6,6,7,7,7-декафторгептан-2,4-дион	CF ₃	C ₃ F ₇

* Для заместителей C₆H₅ и C(CH₃)₃ в тексте использованы также обозначения Ph и Bu¹, соответственно.

Все исследованные соединения синтезированы в ИНХ СО РАН в лаборатории химии галондных соединений благородных металлов под руководством профессора И.К. Игуменова. Расшифровка структур и кристаллохимический анализ выполнены в лаборатории кристаллохимии под руководством профессора С.В. Борисова.

Рентгеновский эксперимент проведен на автоматических дифрактометрах SYNTEX P2₁ и CAD-4. Структуры решены методом тяжелого атома с последующими F-синтезами и уточнены в анизотропном приближении для неводородных атомов, все расчеты проведены по комплексам программ SHELX. Основные кристаллографические характеристики исследованных соединений приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Кристаллографические характеристики

№ п/п	Соединение	<i>a</i>	α	$V(\text{Å})^3$	Мол.вес.	F_{hk} <i>R</i>
		<i>b</i>	β	Пр.Гр	$V/Z(\text{Å})^3$	
1	2	3	4	5	6	7
		<i>c</i> , Å	γ , градус	<i>Z</i>	d_x , г/см ³	
1	Cu(тфа) ₂	5,59	90,3	734,2	477,7	—
	CuO ₄ C ₁₀ F ₁₂ H ₂	6,06	93,2	<i>P</i>	734	—
		21,69	91,8	1	1,07	
2	Транс- Cu(пва) ₂	9,810	90	1739,3	350,0	728
		17,628	114,77	<i>P2₁/c</i>	432,3	0,05
	CuO ₄ C ₁₆ H ₂₆	11,013	90	4	1,34	
3	Транс- α -Cu(бтфа) ₂	7,008	90	995,5	493,8	2596
		5,654	92,93	<i>P2₁/n</i>	497,8	0,04
	CuO ₄ C ₂₀ F ₆ H ₁₂	10,366	90	2	1,65	
4	Транс- β -Cu(бтфа) ₂	4,445	90	914,8	493,8	1589
		11,035	96,36	<i>P2₁/c</i>	457,4	0,08
	CuO ₄ C ₂₀ F ₆ H ₁₂	18,766	90	2	1,79	
5	Транс- Cu(бим) ₂	6,432	97,58	599,1	470,1	2138
		9,548	93,53	<i>P-1</i>	599,1	0,06
	CuO ₄ C ₂₆ H ₃₀	10,314	72,63	1	1,30	
6	Cu(пта) ₂	10,2	90	4473	453,9	—
	CuO ₄ C ₁₆ F ₆ H ₂₀	20,4	90	—	559	—
		21,5	90	8	1,34	
7	Транс- Cu(тфа) ₂	12,31	90	633,6	369,7	—
		4,72	93,9	<i>P2₁/n</i>	316,8	—
	CuO ₄ C ₁₀ F ₆ H ₈	10,92	90	2	1,94	
8	Транс- α -Cu(ктф) ₂	8,572	103,35	999,8	365,7	3039
		11,116	97,71	<i>P-1</i>	499,9	0,03
	CuO ₂ N ₂ C ₁₀ F ₆ H ₁₀	11,465	105,81	3	1,83	

Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5	6	7
9	<i>Транс</i> - β -Cu(кф) ₂ CuO ₂ N ₂ C ₁₀ F ₆ H ₁₀	4,902	100,90	344,8	365,7	176
		8,703	103,66	<i>P</i> -1	344,8	1
		8,789	101,97	1	1,77	0,04
10	Cu(гфа-аа) CuO ₄ C ₁₀ F ₆ H ₈	6,958	89,35	659,5	369,7	169
		12,061	114,07	<i>P</i> -1	329,8	4
		8,776	80,01	2	1,86	0,05
11	Cu(гфа-ба) CuO ₄ C ₁₅ F ₆ H ₁₀	12,289	90	1665	431,8	349
		8,571	108,21	<i>P</i> ₂ / <i>c</i>	416,3	8
		16,645	90	4	1,71	0,06
12	Cu(гфа-бпм) CuO ₄ C ₁₈ F ₆ H ₁₆	12,823	90	1025,6	473,9	162
		6,681	116,92	<i>P</i> ₂ ₁	513,7	5
		13,426	90	2	1,53	0,03
13	Cu(гфа-пва) CuO ₄ C ₁₃ F ₆ H ₁₄	8,288	90,75	845,7	411,8	117
		8,682	94,29	<i>P</i> -1	422,9	1
		12,307	106,60	2	1,62	0,05
14	2Cu(гфа-дбм)* Cu(гфа) ₂ Cu ₃ O ₁₂ C ₇₀ F ₁₂ H ₄₆	8,824	114,41	1392,5	1465,3	354
		12,673	102,81	<i>P</i> -1	—	1
		14,193	92,53	1	1,67	0,08
15	Cu(гфа-дпм) CuO ₄ C ₁₆ F ₆ H ₂₀	28,363	90	8461,8	453,5	—
		13,066	115,85	<i>C</i> ₂ / <i>c</i>	528,2	—
		25,372	90	16	1,42	—
16	Cu(пта-ба) CuO ₄ C ₁₈ F ₃ H ₁₉	11,787	90	3679	419,9	226
		17,275	90	<i>Pcab</i>	459,9	6
		18,083	90	8	1,52	0,04
17	<i>Транс</i> - α -Cu(L1) ₂ CuO ₆ C ₂₂ H ₃₈	20,557	90	5158,5	462,1	178
		20,557	90	<i>I</i> ₄ / <i>a</i>	644,8	4
		12,207	90	8	1,19	0,04
18	<i>Транс</i> - β -Cu(L1) ₂ CuO ₆ C ₂₂ H ₃₈	11,582	90	2600,6	462,1	239
		11,466	91,40	<i>P</i> ₂ ₁	650,1	7
		19,589	90	4	1,18	0,06
19	<i>Транс</i> - Cu(L2) ₂ CuO ₄ N ₂ C ₂₂ H ₄₀	13,426	90	2312,2	458,1	242
		9,566	90,72	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>n</i>	628,1	6
		19,562	90	4	1,22	0,04
20	<i>Транс</i> - Cu(L3) ₂ CuO ₆ C ₂₂ H ₃₈	8,939	107,92	597,2	462,1	101
		8,887	108,15	<i>P</i> -1	597,1	5
		8,326	85,52	1	1,28	0,03
21	<i>Цис</i> - Cu(L4) ₂ CuO ₆ C ₂₀ H ₃₄	14,461	90	4694,9	432,0	168
		17,743	90	<i>Cmc</i> ₂ ₁	590,4	8
		18,298	90	8	1,22	0,06

Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5	6	7
22	Cu(L5) ₂	11,70	90	2239	515,9	—
	CuO ₄ N ₂ C ₂₆ H ₄₈	9,89	94,0	<i>P</i>	560	—
		19,40	90	4	1,53	
23	Cu(L6) ₂	14,52	90	5153,	462,1	—
	CuO ₆ C ₂₂ H ₃₈	18,66	90	<i>P</i>	644	—
		19,02	90	8	1,19	
24	<i>Цис</i> - Cu(L7) ₂	9,727	90	1087,2	392,0	154
		11,859	92,63	<i>P2/a</i>	543,6	8
	CuO ₄ C ₂₀ H ₃₀	9,435	90	2	1,22	0,07
25	<i>Транс</i> - Cu(L8) ₂	6,819	84,14	616,3	502,1	171
		9,459	95,05	<i>P-1</i>	616,3	2
	CuO ₆ C ₂₆ H ₃₀	10,006	105,87	1	1,35	0,05
26	Cu(L9) ₂	11,963	90	2941,5	518,2	—
	CuO ₆ C ₂₆ H ₄₆	11,865	94,23	<i>P2₁/c</i>	735,4	—
		20,780	90	4	1,17	
27	<i>Цис</i> - α-Cu(L10) ₂	16,349	90	1837,9	377,9	157
		16,843	108,90	<i>Cc</i>	459,5	4
	CuO ₆ C ₁₆ H ₂₆	7,055	90	4	1,37	0,03
28	β-Cu(L ₁₀) ₂	19,772	90	3728,5	377,9	—
	CuO ₆ C ₁₆ H ₂₆	10,739	96,38	<i>C2/c</i>	466,0	—
		17,669	90	8	1,35	
29	<i>Транс</i> - Cu(L11) ₂	18,625	90	3029,3	542,2	155
		16,126	132,19	<i>C2/c</i>	757,3	0
	CuO ₆ C ₂₈ H ₄₆	13,613	90	4	1,19	0,04
30	<i>Транс</i> - Cu(L12) ₂	24,469	90	5486,4	485,9	372
		24,469	90	<i>R-3</i>	609,6	1
	CuO ₆ C ₁₆ F ₆ H ₂₀	10,581	120	9	1,32	0,06
31	<i>Цис</i> - Cu((L13) ₂ *H ₂ O	17,534	90	6019,9	917,8	220
		15,424	109,5	<i>C2/c</i>	752,5	5
	CuO ₄ C ₂₀ F ₂₈ H ₂ *H ₂ O	23,614	90	8	2,02	0,07
32	Cu((L14) ₂	15,816	90	3379,3	677,7	—
	CuO ₄ C ₁₄ F ₂₀ H ₂	37,676	90	<i>C22₁</i>	563,2	—
		5,671	90	6	1,99	

Гомолигандные β-дикетонаты Cu(II)

Известно десять гомолигандных комплексов Cu(L)₂ с β-дикетонами, содержащих в различных сочетаниях простейшие заместители CH₃, CF₃, Bu¹ и Ph. Данный выбор лигандов обусловлен тем, что полученные комплексы Cu(II) охватывают практически весь диапазон

изменения таких важных физико-химических свойств, как летучесть и термостабильность. Рентгенографически изучены все гомолигандные комплексы Cu(II) с данным набором заместителей, определена симметрия и получены метрики элементарных ячеек. Для четырех комплексов $(\text{Cu}(\text{пва}))_2$, $\text{Cu}(\text{бпм})_2$ и двух модификаций $\text{Cu}(\text{бтфа})_2$ проведена расшифровка кристаллических структур. Все исследованные гомолигандные комплексы относятся к молекулярному типу, большинство несимметричных комплексов имеет *транс*-конфигурацию и обладает центром симметрии (исключение составляет $\text{Cu}(\text{пта})_2$). Прослежено влияние последовательной замены заместителей на геометрические параметры координационного узла, металлоцикла и упаковку молекул в кристалле (см. табл. 3).

Для комплексов с фторированными β -дикетонами $\text{Cu}(\text{тфа})_2$, $\text{Cu}(\text{пта})_2$ и $\text{Cu}(\text{бтфа})_2$ получены по две кристаллические модификации. В случае *транс*- $\text{Cu}(\text{бтфа})_2$ они отличаются разворотом Ph-колец и упаковкой комплексов в кристалле.

Исследованы две полиморфные модификации O, N-связанного комплекса $\text{Cu}(\text{ктф})_2$. В них наблюдается значительный разброс длин связей, как в координационном квадрате, так и в лиганде, хотя принципиальных различий в упаковках молекул нет.

Гомолигандные комплексы, в основном, имеют стопочное строение (рис. 1).

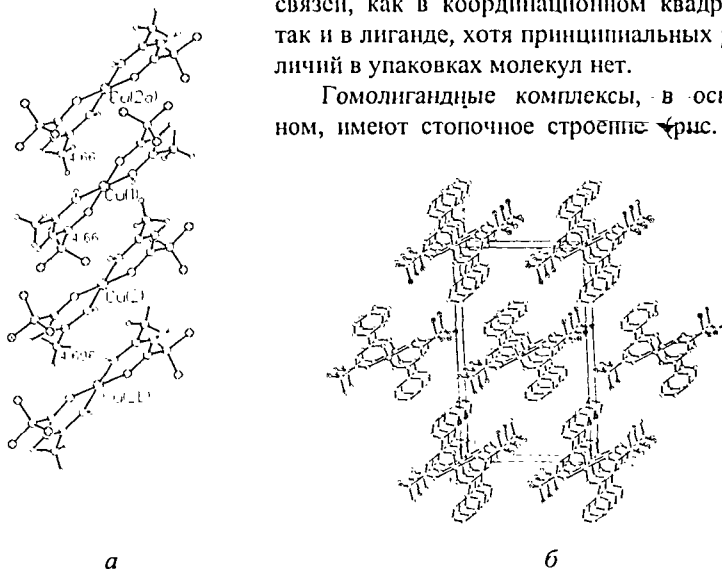


Рис. 1. Стопки комплексов: а — α - $\text{Cu}(\text{ктф})_2$, ось стопки вертикальна, б — α - $\text{Cu}(\text{бтфа})_2$, ось стопки нормальна к плоскости чертежа

Геометрические характеристики гомолигандных β-дикетонатов меди(II)

Соединение	R1 R2	Cu—O, Å	OCuO, α, град.	Дополн. взаимод., Å	O—C, Å	C—C _γ , Å	C—C _{Me} , Å	CuOC, град.	OCC _γ , град.	CC _γ C, град.
Cu(aa) ₂	CH ₃	1.92	95 ° 13.6	Cu...C _γ 3.01	1.30	1.41	1.54	123,5	129.3	118.5
Cu(дбм) ₂	Ph	1,910	93.1 4.0	Cu...C _{Ph} 3.14	1,29	1,44	1,45	126,6	124.8	123.3
Cu(дпм) ₂	Bu ^t	1.881	93 1,7	Cu...C _{Bu} 3,64	1,28	1,40	1,52	127,8	124	123,6
<i>Транс</i> - Cu(пва) ₂	Bu ^t	1.915	92.7	Cu...C _γ	1.272	1.392	1.531	127,4	123,7	124,7
	CH ₃	1.922	4.0	3,44	1.270	1.395	1.500	125,7	125,5	
<i>Транс</i> - Cu(ба) ₂	Ph	1,914	93	Cu...C _{Ph}	1,282	1,397	1,495	126,3	124,4	123,9
	CH ₃	1,931	5,1	3,01	1,244	1,406	1,519	126,1	125,7	
<i>Транс</i> -- Cu(бпм) ₂	Ph	1,911	92,6	Cu...C _{Ph}	1,264	1,389	1,500	126,3	125,2	124,1
	Bu ^t	1,913	6,2	3,28	1,266	1,392	1,523	126,5	124,7	
<i>Транс</i> -α- Cu(бтфа) ₂	Ph	1,902	92,8	Cu...C _{Ph}	1,253	1,422	1,479	129,0	121,5	123,7
	CF ₃	1,907	1,0	3,25	1,245	1,352	1,537	123,7	129,2	
<i>Транс</i> -β- Cu(бтфа) ₂	Ph	1,912	93,3	Cu...C _{Ph}	1,258	1,417	1,498	127,5	123,5	123,4
	CF ₃	1,912	3,6	3,43	1,261	1,379	1,488	124,4	127,7	
<i>Цис</i> - Cu(пта) ₂	Bu ^t	1.909	92,8	Cu...F	1,264	1,399	1,532	128,6	122,8	122,8
	CF ₃	1.900	0.8	3.31	1.279	1.360	1.517	123.4	129.4	
<i>Транс</i> -α- Cu(ктф) ₂	CF ₃	1,949	92,5	Cu...C	1,264	1,325	1,533	124,9	123,7	124,7
	CH ₃	1,823	3,1	3,65	1,291	1,437	1,450	129,1	121,6	
<i>Транс</i> -β- Cu(ктф) ₂	CF ₃	1,935	91,9	Cu...C _γ	1,284	1,364	1,516	124,4	128,5	123,9
	CH ₃	1,911	0,6	3,39	1,301	1,415	1,498	129,7	121,4	

R1, R2 — концевые заместители в лиганде; α — угол перегиба металлоцикла по линии O...O.

Некоторые параметры упаковки комплексов приведены в табл. 4. Угол наклона плоскости координационного квадрата к оси стопки меняется в зависимости от заместителя — при увеличении угла от 43,3 до 60,4°, расстояния между соседними атомами меди в стопке также увеличиваются от 4,48 до 6,43 Å. Связанные винтовыми осями 2_1 стопки упакованы в структурах плотнейшим образом, образуя в перпендикулярных к осям стопок плоскостях тригонные сетки с параметрами $\sim 7,5$ — $13,1$ Å.

Т а б л и ц а 4

Некоторые характеристики гомолигандных структур
β-дикетонатов меди(II) со стопочным строением

Соединение	Пр. гр.	Z	φ град.	Cu...Cu, Å	N	Изоструктур. комплексе
Cu(aa) ₂	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	2	45,2	4,71	2	—
Cu(дбм) ₂	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	2	59,2	5,95	2	—
Cu(дпм) ₂	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	2	—	10,379	2	Pd(дпм) ₂ , Ni(дпм) ₂
Cu(пва) ₂	—	4	43,3	4,910	2	—
Cu(ба) ₂	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	2	44,3	4,475	2	—
Cu(бим) ₂	<i>P</i> -1	1	60,4	6,43	1	—
Cu(тфа) ₂	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	2	—	4,72	2	Pd(тфа) ₂ , Pt(тфа) ₂
α-Cu(бтфа) ₂	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	2	56,5	6,654	2	—
β-Cu(бтфа) ₂	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	2	43,6	4,445	2	—
Цис-Cu(пта) ₂	—			Димер, 5,46		Pd(пта) ₂
α-Cu(ктф) ₂	<i>P</i> -1	3	41,2	4,660, 4,696	2	Ni(ктф) ₂
β-Cu(ктф) ₂	<i>P</i> 1	1	46,3	4,902	1	—

φ — угол наклона координационного квадрата к оси стопки.

N — число ориентаций комплексов.

Разнолигандные β-дикетонаты Cu(II)

В данном разделе обсуждаются кристаллические структуры пяти разнолигандных и двух гетерокомплексных соединений Cu(II). Их основные геометрические характеристики приведены в табл. 5.

Особенностью разнолигандных комплексов является асимметрия молекул. При этом координационная сфера атома меди искажается — отклонения *trans*-углов OCuO от 180 достигают 10,2°. Дополнительная координация атома меди (4+1+1) осуществляется разнородными атомами соседних комплексов — кислородом (Cu...O ~ 2,7 Å) и углеродом (Cu...C 3,19—3,45 Å).

Основные кристаллохимические характеристики разнолигандных β -дикетонатов меди(II)

Соединение	R1 R2	Координационный квадрат Cu				Лиганд			α град.	Доп. координация Cu...X	Cu...Cu Å
		Cu— O, Å	OCuO град.	Δ , Å	ϵ град.	O—C, Å	O—C _γ , Å	C—C _{ме} , Å			
Cu(гфа)(аа)	CF ₃	1,940	90,8	0,06	176,6	1,25	1,39	1,51	1,8	4+1+1 Cu...O 2,70 Cu...C _γ 3,19	Димер Cu...Cu 3,43
	CH ₃	1,899	94,6			1,28	1,38	1,51	14,4		
Cu(гфа)(ба)	CF ₃	1,952	91	0,09	173,9	1,251	1,375	1,528	4,6	4+1 Cu...O 2,56	Димер Cu...Cu 3,39
	Ph	1,887	93,9			1,282	1,403	1,485	20,4		
	CH ₃	1,903				1,286	1,380	1,505			
Cu(гфа)(бпм)	CF ₃	1,945	90,8	0,01	177,3	1,254	1,379	1,556	5,0	4+2 Cu...C _{ph} 3,33 Cu...C _{ph} 3,44	Стопки Cu...Cu 5,80
	Ph	1,869	94,3			1,275	1,394	1,497	1,6		
	Bu ¹	1,881				1,272	1,367	1,570			
Cu(гфа)(пва)	CF ₃	1,939	90,6	0,09	172,4	1,257	1,364	1,491	5,6	4+1 Cu...C _γ 3,04	Димер Cu...Cu 4,36
	Bu ¹	1,883	94,8			1,257	1,398	1,530	3,2		
	CH ₃	1,874				1,272	1,386	1,500			
Cu(птф)(ба)	Bu ¹	1,931	91,8	0,05	175,1	1,250	1,417	1,547	2,2	4+2 Cu...C _γ 2,99 Cu...F 3,10	Димер Cu...Cu 4,44
	CF ₃	1,913				1,267	1,342	1,514	5,2		
	Ph	1,909	93,9			1,272	1,388	1,488			
	CH ₃	1,904				1,284	1,395	1,497			
Cu(гфа)(дбм)	CF ₃	1,943	91,1	0,03	169,2	1,240	1,382	1,499	1,2	4+1+1 Cu...C _{ph} 3,12 Cu...C _{ph} 3,45	Стопки Cu...Cu 5,85
	Ph	1,879	94,7			1,268	1,392	1,490	1,4		

R1, R2 — концевые заместители в лиганде.

 Δ — выход атома Cu из плоскости координационного квадрата.

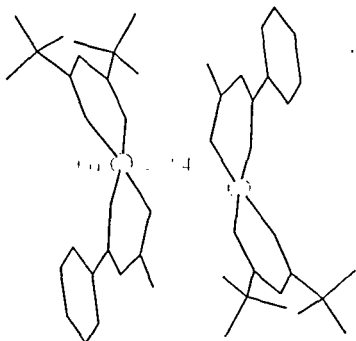


Рис. 2. Димер в структуре $\text{Cu}(\text{гфа-ба})$

Молекулы большинства исследованных разнолигандных комплексов имеют значительные отклонения от планарности — углы перегиба по линии $\text{O}\dots\text{O}$ лежат в интервале от $1,2$ до $20,4^\circ$. Молекулы условно имеют конформацию “ванны” или “полуванны”. При взаимной упаковке комплексов по типу “голова к хвосту” с образованием димеров (рис. 2). Расстояния $\text{Cu}\dots\text{Cu}$ в димерах меняются в пределах $3,39\text{—}4,44 \text{ \AA}$. Объ-

емные трет-бутильные заместители в лиганде препятствуют дополнительной координации центральным атомом меди хелатных атомов кислорода соседних молекул комплекса. В структурах комплексы или димерные ассоциаты упакованы в стопки вдоль кратчайших направлений.

Гетерокомплексные разнолигандные соединения $[\text{Cu}(\text{гфа-дбм})]_2\text{Cu}(\text{гфа})_2$ и $[\text{Cu}(\text{гфа-дтк})]_2\text{Cu}(\text{гфа})_2$ (дтк — дитиокарбамат) содержат одновременно два независимых комплекса — разнолигандный и $\text{Cu}(\text{гфа})_2$.

Кристаллы $[\text{Cu}(\text{гфа-дтк})]_2\text{Cu}(\text{гфа})_2$ принадлежат к моноклинной сингонии, пр. гр. $C2/c$, $a = 23,823$, $b = 12,666$, $c = 18,557 \text{ \AA}$, $\beta = 120,56^\circ$. В структуре в направлении z формируются однотипные стопки из чередующихся молекул разнолигандных и гомолигандных комплексов, с углом CuCuCu , равным 102° . Между комплексами в стопке возникают межмолекулярные контакты $\text{F}\dots\text{F}$ $2,81 \text{ \AA}$. Мотив упаковки стопок в структуре гексагональный с расстоянием между ними $\sim 12,7 \text{ \AA}$.

Строение комплексов $\text{Cu}(\text{II})$ со стерически затрудненными β -дикетонами

Рентгенографически охарактеризовано четырнадцать новых комплексов меди (II) со стерически затрудненными β -дикетонами, для 11 определены структуры. Соединения по ряду характеристик, в том числе и по летучести, близки к традиционным β -дикетонатам — они полностью сублимируются в интервале температур $220\text{—}280^\circ\text{C}$. Полученные

структурные характеристики комплексов приведены в табл. 6. Четыре комплекса имеют *цис*-, остальные *транс*-строение. Для комплексов — $\text{Cu}(\text{L1})_2$ и $\text{Cu}(\text{L10})_2$ получены две кристаллические модификации. Структуры *транс*- β - $\text{Cu}(\text{L1})_2$ и *цис*- $\text{Cu}(\text{L4})_2$ содержат две кристаллографически независимые молекулы. Геометрия самих комплексов мало отличается от традиционных β -дикетонатов. В дополнительную координацию атома меди включены либо кислороды алкокси-групп (для пяти соединений) на расстояниях $\text{Cu}\dots\text{O}$ 2,75—2,85 Å, либо атомы углерода заместителей. Упаковка комплексов со стерически затрудненными лигандами, в сравнении с ранее описанными

более разнообразна: одна димерная структура, пять цепочечных и пять стопочных. Структуры менее плотные. Из-за конформационной подвижности метокси-группы комплексы обычно имеют несколько полиморфных модификаций. Для большинства соединений характерно образование монослоев (рис. 3, а) толщиной в одну молекулу с d до 11,8 Å, в двух *транс*-структурах α - $\text{Cu}(\text{L1})_2$ и $\text{Cu}(\text{L12})_2$ отмечено образование каналов (рис. 3, б) диаметром ~ 2 и ~ 5 Å, соответственно.

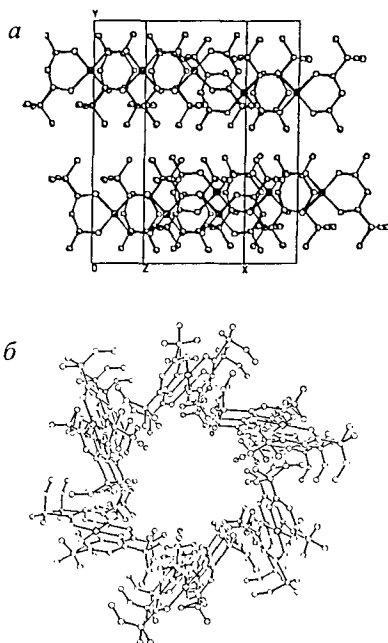


Рис. 3. Упаковка комплексов:
а — β - $\text{Cu}(\text{L10})_2$, б — *транс*- $\text{Cu}(\text{L12})_2$

В гл. 3 описаны три новых гетеробиметаллических β -дикетоната, содержащие комплексы разных металлов $\text{Cu}(\text{II})$ и $\text{Pb}(\text{II})$.

Кристаллографические данные $\text{Cu}(\text{гфа})_2\text{Pb}(\text{гфа})_2$: $a = 9,334$, $b = 14,584$, $c = 23,102$ Å, $\beta = 96,82^\circ$, пр. гр. $P2_1/c$. Структура построена из нейтральных голигандных комплексов $\text{Pb}(\text{гфа})_2$ и $\text{Cu}(\text{гфа})_2$. Комплекс свинца находится в общем положении, два кристаллографически независимых комплекса $\text{Cu}(\text{гфа})_2$ занимают centrosymmetric positions.

Т а б л и ц а 6

Структурные характеристики комплексов Cu(II) с алкокси-β-дикетонами

Соединение	R1 R2	Координационный узел Cu(II)			Алкокси-группы		Тип упаковки	
		Cu-O, Å	OCuO α, град.	Дополнит, координация, Å	C-O O-C, Å	COС, град.	Cu...Cu, Å	d(D), Å
Транс-α- Cu(L1) ₂	Bu ¹	1,927	92,5	4+2	1,455		Цепочки 4 ₁ 7,9	Канал [001] D ≈ 2
	R2	1,920	6,6	Cu...O 2,75	1,414	114,0		
Транс-β- Cu(L1) ₂	Bu ¹	1,899	91,7	4+1	1,396		Цепочки 8,1	Слой d ₀₀₁ = 9,78
	R2	1,916	2,1	Cu...O 2,75	1,477	108,5		
Транс- Cu(L2) ₂	O	Bu ¹	1,933	91,5	4+1	1,397	Цепочки 2 ₁ 6,9; 7,1	Слой d ₁₀₁ = 11,13
	N	R2	1,915	2,3,3,8	Cu...O 2,81	1,461		
Транс- Cu(L3) ₂	CH ₃	1,917	92,7	4+2	1,433		Стопки 8,3	Слой d ₀₁₀ = 8,45
	R2	1,897	4,2	Cu...C _R 3,63	1,421	117,8		
Цис- Cu(L4) ₂	R1	1,920	92,7	4+1, 4+2	1,371		Цепочки 7,54, 7,68	—
	R2	1,909	6,7	Cu...O 2,83 2,75	1,508	107,9		
Цис- Cu(L7) ₂	Bu ¹	1,902	93,0	4+2	—		Стопки 5,65	Слой d ₀₁₀ = 11,86
	R2	1,896	4,9	Cu...C _R 3,34	—	—		
Транс- Cu(L8) ₂	Ph	1,912	93,2	4+2	1,413		Стопки 6,82	Слой d ₀₀₁ = 9,93
	R2	1,906	4,7	Cu...C _{Ph} 3,29	1,423	116,3		
Цис- Cu(L10) ₂	Bu ¹	1,898	94,0	4+2	1,417		Стопки 7,06	Слой d ₁₀₁ = 8,4
	CH ₃	1,902	1,9, 1,6	Cu...C _{Bu1} 3,45	1,405	115,2		
Транс- Cu(L11) ₂	Bu ¹	1,895	92,8	4+2	1,418		Стопки Cu...Cu 6,81	Слой d ₁₁₀ = 10,48
	R2	1,902	1,7	Cu...C _R 3,61	1,436	116,8		
Транс- Cu(L12) ₂	CF ₃	1,912	92,4	4+2	1,581		Цепочки β(-) 7,89	Канал [001] D ≈ 5
	R2	1,935	4,6, 4,0	Cu...O 2,82	1,392	102,1		
Цис- Cu(L13) ₂ *H ₂ O	CF ₃	1,869	90,7	4+1	—		Димер 4,99	—
	R2	1,892	4,9, 1,9	Cu...O _(H2O) 2,23	—	—		

R1, R2 — концевые заместители в лиганде. α — угол перегиба металлоцикла по линии O...O.

Атом меди в обоих комплексах имеет плоско-квадратную координацию с расстояниями Cu—O_{ср} 1,881 и 1,991 Å, валентные хелатные углы ОСuO составляют 83,6 и 92,1°. Дополнительная координация Cu (4+2) образована атомами кислорода соседних Pb-комплексов на расстояниях Cu...O 2,64 и 2,91 Å. В структуре вдоль оси *y* комплексы упакованы в колонки с расстояниями Pb...Cu 3,785 Å и углом CuPbCu 148,9°.

Кристаллографические данные Cu(aa)₂Pb(гфа)₂: *a* = 8,741, *b* = 12,124, *c* = 13,741 Å, α = 89,70, β = 89,50, γ = 75,06°, пр. гр. *P*-1. Плоско-квадратная координация двух кристаллографически независимых атомов меди (средние значения связей Cu—O 1,921 Å, хелатного угла ОСuO 93,8°) дополняется до вытянутого октаэдра атомами кислорода соседних Pb-комплексов на расстояниях Cu...O 2,73 и 2,80 Å. В структуре вдоль оси *z* образуются бесконечные цепочки-колонки из чередующихся комплексов (рис. 4) — расстояния Pb...Cu 3,63 и 3,65 Å, угол CuPbCu 141,5°. Межмолекулярные взаимодействия F...F > 2,78 Å.

Кристаллографические данные Cu(L1)₂Pb(гфа)₂: *a* = 9,848, *b* = 23,871, *c* = 18,289 Å, β = 100,23, пр. гр. *P*2₁/*n*. Комплекс меди имеет *цис*-строение, расстояния Cu—O лежат в интервале 1,895—1,938 Å, отклонение *транс*-углов ОСuO 9,9°. Координация атома Cu пирамидальная (4+1), в дополнительной координации меди участвует атом кислорода гфа-лиганда комплекса свинца на расстоянии Cu...O 2,48 Å. В структуре комплексы меди и свинца объединены в димеры с расстоянием Pb...Cu 3,68 Å, а затем упакованы в колонки вдоль кратчайшего направления.

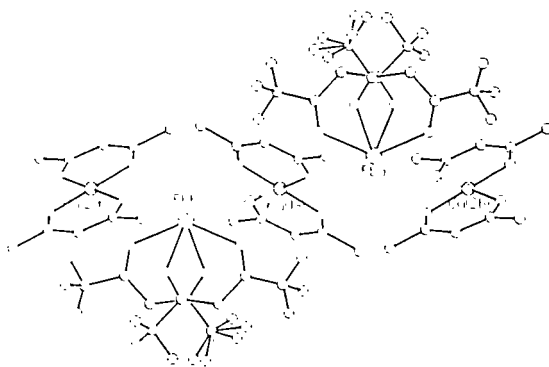


Рис. 4.
Фрагмент структуры
Cu(aa)₂Pb(гфа)₂

Молекулы комплексов Cu(II) в гетерометаллических соединениях имеют фактически такое же строение, как и в случаях индивидуальных соединений меди.

В гл. 4 обобщены результаты сравнительного кристаллохимического анализа более 30 β -дикетонатов Cu(II). Все соединения молекулярного типа, в кристаллах отсутствуют водородные связи, структурные единицы удерживаются ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. Симметрия кристаллов разнообразна — от триклинной $P1$ до тетрагональной $I4_1/a$. Рассмотренные особенности строения и упаковки комплексов, а также межмолекулярных взаимодействий послужили основанием для приведенных ниже основных выводов работы.

ВЫВОДЫ

1. Расшифрованы кристаллические структуры 24 молекулярных комплексов меди(II) с β -дикетонами, в их числе 6 гомолигандных, 7 разнолигандных комплексов и 11 комплексов с новыми стерически-затрудненными алкокси- β -дикетонами. Впервые получены стереохимические характеристики новых лигандов и комплексов Cu(II). Все исследованные соединения имеют молекулярное строение и преимущественно *транс*-конфигурацию.
2. На основании собственных экспериментальных и литературных данных проведен кристаллохимический анализ структур молекулярных комплексов меди (II) с β -дикетонами. Проанализированы способы упаковки комплексов и межмолекулярные взаимодействия в кристаллах. Показано, что для молекулярных кристаллов с общей формулой $Cu(L)_2$ характерны димерные, стопочные и цепочечные ассоциации молекул, получены геометрические параметры этих ассоциаций. Установлено, что упаковка молекул в кристалле диктуется, прежде всего, геометрией заместителей в лиганде. Большинство исследованных структур относится к структурному классу $P2_1/c$, $Z = 2$, с двумя ориентациями молекул.
3. Установлено, что характерная особенность строения изученных комплексов — упаковка одномерных колонок-стопок и цепочек в слое толщиной в одну молекулу, причем атомы водорода и фтора заместителей выходят на внешние поверхности слоя. Расстояния

между центрами слоев лежат в интервале 7,8—11,9 Å, а межмолекулярные взаимодействия F...F между слоями имеют нижнюю границу ~2,8 Å.

4. Найдено, что у соединений, содержащих в лигандах CF_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ и $\text{CO}(\text{CH}_3)_3$ группы, имеется статистическое разупорядочение по двум или трем положениям вокруг оси $\text{C}-\text{C}_{\text{Me}}$. Атом кислорода «шарнирной» алкокси-группы ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) может входить в дополнительную координацию центрального атома меди соседних комплексов на расстояниях $\text{Cu}\dots\text{O}$ 2,75—2,85 Å.
5. Для пяти соединений обнаружены их две кристаллические модификации, различающиеся формой и цветом кристаллов, симметрией и строением. Для трех комплексов — $\alpha\text{-Cu}(\text{ктф})_2$, $\beta\text{-Cu}(\text{L1})_2$ и $\text{Cu}(\text{L4})_2$ установлено сосуществование в одной структуре двух конформеров.
6. Показано, что в кристаллической структуре комплекса меди с фторированным алкокси- β -дикетоном $\text{Cu}(\text{L12})_2$ имеются каналы (диаметром ~ 5 Å), в которых могут располагаться молекулы воды, спирта, бензола и других органических растворителей. Структуры аналогичных комплексов $\text{Pd}(\text{II})$ и $\text{Pt}(\text{II})$ таких каналов не имеют.
7. Установлено, что для гетеробиметаллических соединений, в состав которых входят β -дикетонаты $\text{Cu}(\text{II})$ и $\text{Pb}(\text{II})$ в соотношении 1:1, характерны цепочечные ассоциации из чередующихся комплексов Pb и Cu , которые в кристалле объединены в монослои.
8. Полученная структурная информация по 10 соединениям занесена в CSDB. Она может быть использована для расчетов энергии вандер-ваальсова взаимодействия, энергии кристаллической решетки и энтропии кристалла и далее для определения зависимости давления пара от температуры, т.е. для оценки летучести.

По материалам диссертации опубликованы следующие работы

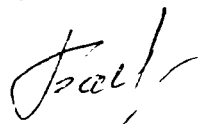
1. Байдина И.А., Стабников П.А., Игуменов И.К., Борисов С.В. Кристаллическая и молекулярная структура ацетилацетонатогексафторацетилацетоната меди(II) // Координац. химия. 1984. Т. 10, вып. 12. С. 1699—1705.
2. Байдина И.А., Стабников П.А., Игуменов И.К., Борисов С.В. Кристаллическая и молекулярная структура бис-(бензонилтрифторацетоната) меди(II) // Координац. химия. 1986. Т. 12, вып. 4. С. 543—548.

3. Байдина И.А., Стабников П.А., Игуменов И.К., Борисов С.В. Кристаллическая и молекулярная структура бис-(бензоилпivalонилметаната) меди(II) // Координац. химия. 1989. Т. 15, вып. 6. С. 763—768.
4. Стабников П.А., Байдина И.А., Краденов К.В. и др. Синтез и исследование смешанолигандных β-дикетонатов меди(II) // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1989. Вып. 5. С. 21—28.
5. Байдина И.А., Стабников П.А. Кристаллическая и молекулярная структура пivalонилтрифторацетонато-бензоилацетоната меди(II) // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1990. Вып. 3. С. 29—33.
6. Байдина И.А., Громилов С.А. Кристаллическая структура разнолигандного комплекса Cu(II) — гексафторацетилацетонато-бензоил-ацетоната меди(II) // Журн. структур. химии. 1991. Т. 32, № 3. С. 96—99.
7. Занина А.С., Шергина С.И., Байдина И.А. и др. Новые стерически затрудненные алкокси β-дикетонаты и хелаты меди на их основе // Сибирс. химич. журн. 1991. Вып. 4. С. 69—73.
8. Байдина И.А., Громилов С.А., Стабников П.А. и др. Синтез, кристаллическая структура и рентгенографическое исследование пivalонил-изопропенил-ацетоната меди(II) // Журн. структур. химии. 1992. Т. 33, № 5. С. 141—144.
9. Байдина И.А., Громилов С.А., Стабников П.А., Прохорова С.А. Синтез рентгенографическое и рентгеноструктурное исследование новых алкокси β-дикетонатов меди: бис-(2,6-диметил-6-метокси-3,5-гептандионата) меди(II) и бис-(1-фенил-4-метил-4-метокси-1,3-пен-тандионата) меди(II) // Журн. структур. химии. 1994. Т. 35, № 6. С. 169—175.
10. Байдина И.А., Громилов С.А., Стабников П.А., Васильев А.Д. Кристаллическая структура *транс*-бис(2,2,6-триметил-6-метокси-5-нминогептан-3-оната) меди(II) // Журн. структур. химии. 1997. Т. 38, № 1. С. 136—141.
11. Громилов С.А., Байдина И.А. Кристаллическая и молекулярная структура разнолигандного комплекса гексафторацетилацетонато-бензоилпivalонилметаната меди(II) пivalонилтрифторацетонато-бензоилацетоната меди(II) // Журн. структур. химии. 1997. Т. 38, № 4. С. 814—819.
12. Громилов С.А., Байдина И.А., Жаркова Г.И. Кристаллическая и молекулярная структура *транс*-бис-(1,1,1-трифтор-5-метокси-5-метил-

- 2,4-гександионата) меди(II) // Журн. структур. химии. 1997. Т. 38, № 5. С. 947—953.
13. Байдина И.А., Громилов С.А., Стабников П.А., Васильев А.Д. Кристаллическая структура бис(5-метил-5-бутоксигександионата-2,4) меди(II) и бис-(2,2-диметил-5-циклогексилметокси-пентандионата-3,5) меди(II) // Журн. структур. химии. 1997. Т. 38, № 5. С. 954—939.
14. Стабников П.А., Байдина И.А., Жаркова Г.И. и др. Упаковка комплексов и межмолекулярные взаимодействия в кристаллах летучих β -дикетонатов палладия(II). Кристаллическая структура бензоилтрифторацетоната палладия(II) // Журн. структур. химии. 2000. Т. 41, № 1. С. 127—139.

Цитированная литература

1. Школьникова Л.А., Порай-Кошиц М.А. Стереохимия β -дикетонатов металлов // Итоги науки и техники. Сер. Кристаллохимия. М.: ВИННИТИ. 1982. Т. 16. С. 117—231.
2. Школьникова Л.А., Порай-Кошиц М.А. Особенности стереохимии β -дикетонатов металлов с мостиковыми связями // Теоретическая и прикладная химия β -дикетонатов металлов. М.: Наука, 1985. С. 11—35.



ЛР № 020909 от 01 09 94.
Подписано к печати и в свет 18 10.2000
Формат 60x84x16 Бумага офсетная № 2.
Гарнитура "Times New Roman" Печать офсетная
Печ. л. 1,4 Уч.-изд. л. 0,94 Тираж 100 Заказ № 95
Издательство СО РАН.

Институт неорганической химии СО РАН.
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090.