

УДК 547.442+546.832+548.73

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДВУХ КОМПЛЕКСОВ ГАФНИЯ(IV) С ДИПИВАЛОИЛМЕТАНОМ

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

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

Статья поступила 4 мая 2007 г.

С доработки — 22 апреля 2008 г.

Проведены синтез и рентгеноструктурное исследование дипивалоилметаната гафния(IV) $\text{Hf}(\text{dpm})_4$ и хлоро-трис-(дипивалоилметанато)гафния(IV) $\text{Hf}(\text{dpm})_3\text{Cl}$. Кристаллографические данные: $a = 22,6606(5)$, $b = 11,3990(4)$, $c = 19,8513(7)$ Å, $\beta = 106,458(1)^\circ$, Pc , $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 1,231$ г/см³, $R = 0,075$ для $\text{C}_{44}\text{H}_{76}\text{HfO}_8$; $a = 10,6376(13)$, $b = 10,6701(10)$, $c = 19,440(2)$ Å, $\alpha = 74,970(3)$, $\beta = 75,672(3)$, $\gamma = 61,725(2)^\circ$, $P\bar{1}$, $Z = 2$, $d_{\text{выч}} = 1,366$ г/см³, $R = 0,031$ для $\text{C}_{33}\text{H}_{57}\text{ClHfO}_6$. Структуры молекулярные, построены из дискретных мономерных молекул, связанных ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. Для соединения $\text{Hf}(\text{dpm})_4$ наблюдается разупорядочение атомов углерода, сохраняющееся при низких температурах. Установлено, что в структуре два кристаллографически независимых комплекса гафния(IV), в которых координация центрального атома образована восемью атомами кислорода четырех лигандов дипивалоилметана, длины связей Hf—O лежат в интервале 2,084—2,222 Å, расстояния Hf...Hf между молекулами — 10,07—13,87 Å. В $\text{Hf}(\text{dpm})_3\text{Cl}$ атом гафния имеет семерную координацию, образованную шестью атомами кислорода трех β-дикетонатных лигандов и одним атомом хлора, расстояния Hf—O лежат в интервале 2,087—2,179 Å, длина связи Hf—Cl для двух кристаллографически независимых молекул Hf(1) и Hf(2) составляет 2,466 и 2,442 Å соответственно.

Ключевые слова: β-дикетонаты гафния(IV), синтез, рентгеноструктурный анализ, мономерный комплекс, масс-спектрометрическое исследование.

В работах [1, 2] нами описан синтез и строение комплексов восьмикоординированного гафния(IV) с ацетилацетоном, трифторацетилацетоном и пивалоилтрифторацетоном. Аналогичное исследование проведено для биядерного комплекса гафния(IV) с гексафторацетилацетоном [3]. Цель настоящей работы — синтез и рентгеноструктурное исследование двух комплексов: дипивалоилметаната гафния(IV) $\text{Hf}(\text{dpm})_4$ и хлоро-трис-(дипивалоилметанато)гафния(IV) $\text{Hf}(\text{dpm})_3\text{Cl}$ ($\text{dpm} = \text{OCC}(\text{CH}_3)_3\text{CHC}(\text{CH}_3)_3\text{CO}$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез $\text{Hf}(\text{dpm})_4$. В 50 мл водно-спиртового (1:1) раствора растворили навеску тетрахло-рида гафния (2,9 г, 8,9 ммоль), затем добавили избыток дипивалоилметана (7 мл, 38,0 ммоль). При нагревании в реакционную смесь небольшими порциями добавляли водный раствор NaOH до pH 5—6 в течение 4 ч. Образовавшийся осадок фильтровали, фильтрат дополнительно экстрагировали хлороформом. Продукт синтеза очищали методом зонной сублимации при температуре 200 °С и давлении $5 \cdot 10^{-2}$ Торр. Выход после сублимации 6,8 г (85 %). Соединение представляет собой кристаллическое вещество белого цвета, хорошо растворимое в обычных органических растворителях. Найдено, %: Н 8,81, С 58,1. Для $\text{C}_{44}\text{H}_{76}\text{HfO}_8$ вычислено, %: Н 8,42, С 58,0.

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

Синтез $\text{Hf}(\text{dpm})_3\text{Cl}$. Соединение $\text{Hf}(\text{dpm})_3\text{Cl}$ было получено в результате варьирования условий синтеза $\text{Hf}(\text{dpm})_4$. Для уменьшения объемов реакционной смеси и увеличения выхода конечного продукта из системы удалили воду, в результате чего была получена смесь $\text{Hf}(\text{dpm})_4$ и $\text{Hf}(\text{dpm})_3\text{Cl}$. Найдено, %: Н 8,16, С 56,3, Cl 0,48. Исходя из данных элементного анализа на Cl массовое содержание $\text{Hf}(\text{dpm})_3\text{Cl}$ в смеси составляет 12 %.

Масс-спектрометрическое исследование проводили на масс-спектрометре МИ-1201 с энергией ионизирующих электронов 60 эВ для $\text{Hf}(\text{dpm})_4$ (температура ионизационной камеры и температура вещества — 100 °С) и 35 эВ для смеси комплексов (температура ионизационной камеры и температура вещества — 130 °С). Элементный состав ионов определяли по массовому числу и изотопному составу.

Рентгенографическое исследование поликристаллов $\text{Hf}(\text{dpm})_4$, проведенное на дифрактометре ДРОН-3М (CuK_α -излучение) в области углов 2θ от 5 до 50° при комнатной температуре, свидетельствует об однофазности полученного продукта.

Монокристаллы исследуемых комплексов $\text{Hf}(\text{dpm})_4$ и $\text{Hf}(\text{dpm})_3\text{Cl}$, пригодные для рентгеноструктурного анализа, были выращены сублимацией в потоке гелия при температуре 200 °С. Параметры элементарной ячейки и экспериментальные интенсивности для расшифровки кристаллических структур измерены на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex [4], оснащенном двухкоординатным CCD детектором (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор). Кристаллографические характеристики и основные параметры экспериментов приведены в табл. 1. Структуры решены стандартным методом тяжелого атома. В концевых заместителях $\text{Hf}(\text{dpm})_3\text{Cl}$ атомы углерода групп CH_3 имеют большие значения тепловых параметров. CIF-файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, был депонирован в CCDC под номером 645651 на сайте www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif. Основные межатомные расстояния и валентные углы комплекса — в табл. 2. Для соединения $\text{Hf}(\text{dpm})_4$ наблюдается разупорядочение атомов углерода, сохраняющееся при низких температурах. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELX-97 [4]. Дифрактограммы изученных соединений полностью проиндицированы по результатам исследования монокристаллов. Рассчитанные теоретические дифрактограммы соединений показаны на рис. 1, а, б.

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические характеристики и параметры дифракционного эксперимента

Брутто-формула	$\text{C}_{44}\text{H}_{76}\text{HfO}_8$	$\text{C}_{33}\text{H}_{57}\text{ClHfO}_6$
Молекулярная масса	911,57	763,73
Температура, К	243(2)	273(2)
$a, b, c, \text{Å}$	22,6606(5), 11,3990(4), 19,8513(7)	10,6376(13), 10,6701(10), 19,440(2)
$\alpha, \beta, \gamma, \text{град.}$	90, 106,458(1), 90	74,970(3), 75,672(3), 61,725(2)
$V, \text{Å}^3$	4917,64	1856,5(4)
Пространственная группа	Pc	$P\bar{1}$
Z	4	2
$V/Z, \text{Å}^3$	1229,4	928,2
$d_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	1,231	1,366
Область $\theta, \text{град.}$	2,81—32,57	2,19—28,25
Число эксперим. / независ. отражений	35789 / 22823	14964 / 13217
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	10352	11849
R для отражений с $I > 2\sigma(I)$	0,0747	0,0309
R для всех отражений	0,1614	0,0378

Т а б л и ц а 2

Основные межатомные расстояния d (Å) и валентные углы ω (град.) в структуре $Hf(dpm)_3Cl$

Связь	d	Связь	d	Связь	d
Hf(1)—O(1)	2,151(8)	C(6)—C(7)	1,517(17)	O(9)—C(21)	1,292(14)
Hf(1)—O(2)	2,182(9)	C(6)—C(9)	1,502(18)	O(10)—C(23)	1,209(17)
Hf(1)—O(3)	2,155(10)	C(7)—C(8)	1,356(19)	O(11)—C(26)	1,324(13)
Hf(1)—O(4)	2,110(11)	C(8)—C(10)	1,665(17)	O(12)—C(28)	1,357(13)
Hf(1)—O(5)	2,124(10)	C(11)—C(12)	1,402(19)	C(16)—C(17)	1,34(2)
Hf(1)—O(6)	2,127(10)	C(11)—C(14)	1,43(2)	C(16)—C(19)	1,399(19)
Hf(1)—Cl(1)	2,466(4)	C(12)—C(13)	1,36(2)	C(17)—C(18)	1,566(19)
O(1)—C(1)	1,298(14)	C(13)—C(15)	1,58(2)	C(18)—C(20)	1,47(2)
O(2)—C(3)	1,200(16)	Hf(2)—O(7)	2,009(8)	C(21)—C(22)	1,437(19)
O(3)—C(6)	1,200(15)	Hf(2)—O(8)	2,102(7)	C(21)—C(24)	1,493(19)
O(4)—C(8)	1,236(16)	Hf(2)—O(9)	2,143(9)	C(22)—C(23)	1,39(2)
O(5)—C(11)	1,330(14)	Hf(2)—O(10)	2,143(10)	C(23)—C(25)	1,633(19)
O(6)—C(13)	1,275(16)	Hf(2)—O(11)	2,097(10)	C(26)—C(27)	1,41(2)
C(1)—C(2)	1,208(19)	Hf(2)—O(12)	2,133(8)	C(26)—C(29)	1,407(18)
C(1)—C(4)	1,603(18)	Hf(2)—Cl(2)	2,442(5)	C(27)—C(28)	1,26(2)
C(2)—C(3)	1,421(19)	O(7)—C(16)	1,387(16)	C(28)—C(30)	1,578(19)
C(3)—C(5)	1,666(19)	O(8)—C(18)	1,301(15)		
Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω
O(1)—Hf(1)—O(2)	73,2(3)	O(3)—C(6)—C(7)	119,1(12)	C(23)—O(10)—Hf(2)	134,7(11)
O(4)—Hf(1)—O(3)	73,8(4)	C(8)—C(7)—C(6)	117,2(11)	C(26)—O(11)—Hf(2)	138,5(9)
O(5)—Hf(1)—O(6)	79,4(4)	C(7)—C(8)—O(4)	128,0(12)	C(28)—O(12)—Hf(2)	131,7(8)
C(1)—O(1)—Hf(1)	130,6(8)	O(5)—C(11)—C(12)	116,4(13)	O(7)—C(16)—C(17)	117,5(13)
C(3)—O(2)—Hf(1)	128,7(8)	C(13)—C(12)—C(11)	122,6(12)	C(16)—C(17)—C(18)	125,6(13)
C(6)—O(3)—Hf(1)	143,0(9)	O(6)—C(13)—C(12)	132,7(13)	O(8)—C(18)—C(17)	119,9(11)
C(8)—O(4)—Hf(1)	138,1(10)	O(7)—Hf(2)—O(8)	80,9(3)	O(9)—C(21)—C(22)	113,9(11)
C(11)—O(5)—Hf(1)	138,8(9)	O(10)—Hf(2)—O(9)	73,9(4)	C(23)—C(22)—C(21)	121,8(13)
C(13)—O(6)—Hf(1)	127,3(9)	O(11)—Hf(2)—O(12)	77,4(4)	O(10)—C(23)—C(22)	128,7(15)
O(1)—C(1)—C(2)	123,9(12)	C(16)—O(7)—Hf(2)	139,6(8)	O(11)—C(26)—C(27)	117,6(12)
C(1)—C(2)—C(3)	122,1(13)	C(18)—O(8)—Hf(2)	134,3(7)	C(28)—C(27)—C(26)	128,4(14)
O(2)—C(3)—C(2)	127,1(12)	C(21)—O(9)—Hf(2)	143,6(9)	O(12)—C(28)—C(27)	124,1(12)

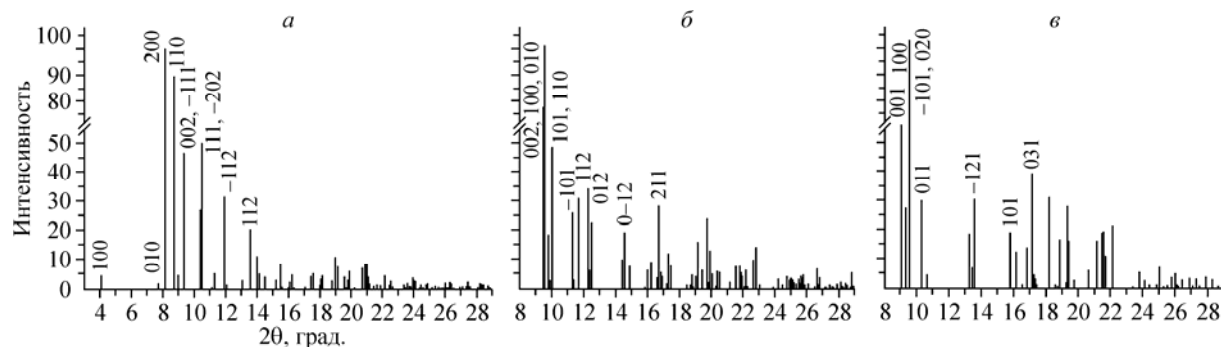


Рис. 1. Теоретические дифрактограммы, построенные на основании структурных данных для полученных нами $Hf(dpm)_4$ — а, $Hf(dpm)_3Cl$ — б и описанного в литературе $Zr(dpm)_3Cl$ [6] — в

Масс-спектры комплексов*

Hf(dpm) ₄			Hf(dpm) ₄ + Hf(dpm) ₃ Cl					
Ион	M/z	I, %	Ион	M/z	I, %	Ион	M/z	I, %
[HfL ₃] ⁺	729	100	[HfL ₃ Cl] ⁺	764	0,06	[HfL ₂ Cl—CH ₃] ⁺	566	6,3
[HfL ₄ —2C(CH ₃) ₃] ²⁺	399	5	[HfL ₃ Cl—CH ₃] ⁺	749	0,53	[HfL ₂ —CH ₃] ⁺	561	2,4
[HfL ₃ —2C(CH ₃) ₃] ²⁺	336	11	[HfL ₃] ⁺	729	100	[HfL ₂ —2CH ₃] ⁺	516	2,2
			[HfL ₃ —CH ₃] ⁺	714	3,3	[HfL ₃] ²⁺	364,5	2,4
			[HfL ₂ Cl] ⁺	581	36,9	[HL] ⁺	184	1,6

* L = dpm.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 3 представлены относительные значения интенсивности ионов масс-спектров Hf(dpm)₄ и смеси Hf(dpm)₄ и Hf(dpm)₃Cl. Масс-спектры свидетельствуют, что в использованных условиях оба комплекса стабильно переходят в газовую фазу в виде мономеров. Основным направлением фрагментации и в том, и в другом случае оказывается последовательное отщепление лиганда. Наиболее интенсивный металлсодержащий пик в масс-спектрах соответствует отрыву одного лиганда от молекулы комплекса.

По соотношению интегральных интенсивностей ионных токов $I_{\text{Hf(dpm)}_3\text{Cl}}/I_{\text{Hf(dpm)}_4}$ рассчитано мольное отношение концентраций компонентов в веществе при полном испарении навески:

$$\frac{\int_i I_{\text{Hf(dpm)}_3\text{Cl}}^i dt}{\int_i I_{\text{Hf(dpm)}_4}^i dt} = \frac{q_{\text{Hf(dpm)}_3\text{Cl}}}{q_{\text{Hf(dpm)}_4}} \approx 0,16.$$

По данным элементного анализа мольное соотношение компонентов в смеси составило $\mu_{\text{Hf(dpm)}_3\text{Cl}}/\mu_{\text{Hf(dpm)}_4} = 0,14$.

Найдена модель пространственного строения соединения Hf(dpm)₄. Установлено, что в структуре два кристаллографически независимых комплекса гафния(IV), в которых координация центрального атома образована восемью атомами кислорода четырех лигандов дипивалоилметана. Длины связей Hf—O лежат в интервале 2,084—2,222 Å; средние значения хелатных валентных углов O—Hf—O составляют 76,4°. Каждая молекула комплекса в структуре окружена двенадцатью соседними на расстояниях Hf...Hf 10,07—13,87 Å (рис. 2). Недавно опубликованы данные [5] о синтезе и рентгеноструктурном исследовании соединения Hf(dpm)₄. В структуре ($R = 0,076$, $T = 295$ K), так же как у нас, сохраняется разупорядоченность атомов углерода и водорода лигандов. Кристаллографические характеристики ($a = 22,545(6)$, $b = 11,275(3)$, $c = 19,763(5)$ Å, $\beta = 106,550(7)^\circ$, пр. гр. $P2/c$, $Z = 4$, $V = 4816(2)$ Å³, $d_{\text{выч}} = 1,257$ г/см³), интервалы длин связей Hf—O (2,109—2,183 Å) и расстояний Hf...Hf (10,02—13,79 Å), описанные в [5], близки полученным нами.

Соединение Hf(dpm)₃Cl кристаллизуется в виде бесцветных прозрачных призм. Структура молекулярная, построена из изолированных моноядерных молекул Hf(dpm)₃Cl. В структуре две кристаллографически независимых молекулы, имеющие близкое строение. На рис. 3 приведено строение с нумерацией атомов одной из них. Молекула комплекса не имеет элементов симметрии. Центральный атом гафния имеет семерную координацию, образованную шестью атомами кислорода, принадлежащими трем β-дикетонатным лигандам, и атомом хлора. Связи Hf—O лежат в интервале 2,009—2,182 Å, среднее значение длин связей Hf—Cl_{ср} составляет 2,454(17) Å. Значения хелатных валентных углов O—Hf—O имеют разброс 73,2—80,9° (в сред-

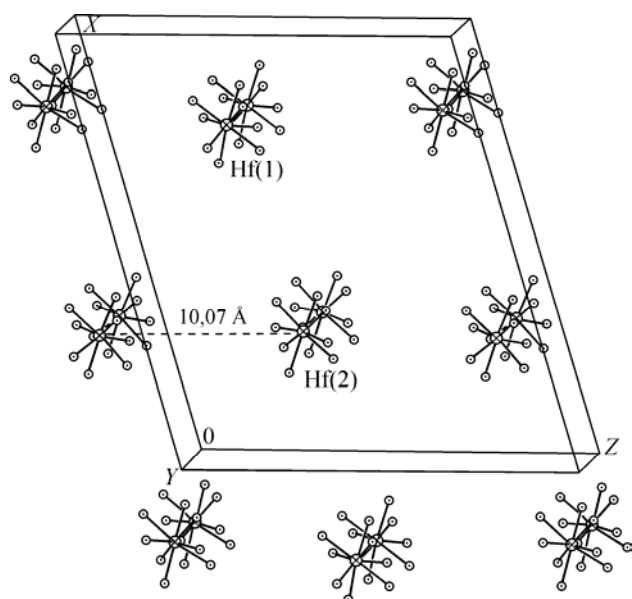


Рис. 2 (слева). Упаковка молекул в кристалле $Hf(dpm)_4$

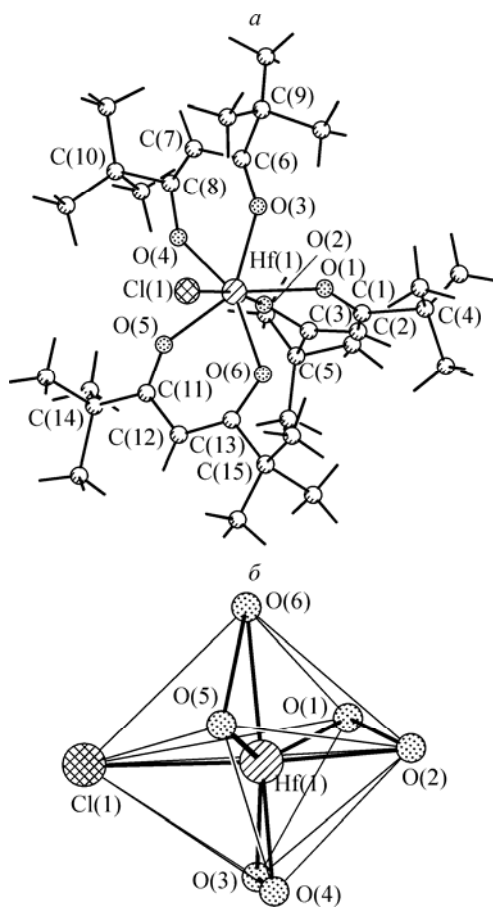


Рис. 3 (справа). Строение молекулы $Hf(dpm)_3Cl$ — *a*, координационный полиэдр гафния(IV) (жирными линиями выделены ребра O...O, в которых атомы кислорода принадлежат хелатным циклам) — *б*

нем $76,4(3,2)^\circ$). Три β -дикетонатных лиганда образуют три шестичленных металлоцикла: длины связей O—C, C—C γ , C—C $_{Me}$ лежат в интервалах 1,20—1,39, 1,21—1,57 и 1,40—1,67 Å, а их средние значения равны 1,28(6), 1,40(10) и 1,54(10) Å соответственно. В концевых *трет*-бутильных группах среднее значение расстояний C—C равно 1,52(9) Å. Металлоциклы комплекса неплоские, углы перегиба по линии O...O лежат в широком интервале $3,3$ — $24,9^\circ$. Полученные геометрические характеристики лигандов исследованного комплекса схожи с геометрическими характеристиками лигандов других комплексов гафния(IV) с β -дикетонами [1—3].

На рис. 4 показана упаковка молекул комплекса $Hf(dpm)_3Cl$ в кристаллической структуре в направлении оси *a*. В кристалле каждая единица комплекса окружена восемью идентичными, расстояния Hf...Hf между центрами молекул равны 9,245—10,930 Å. Моноядерные единицы связаны слабыми H-взаимодействиями типа Cl...H—C и O...H—C, имеющими значения 2,92—3,17 и $\sim 2,9$ Å соответственно.

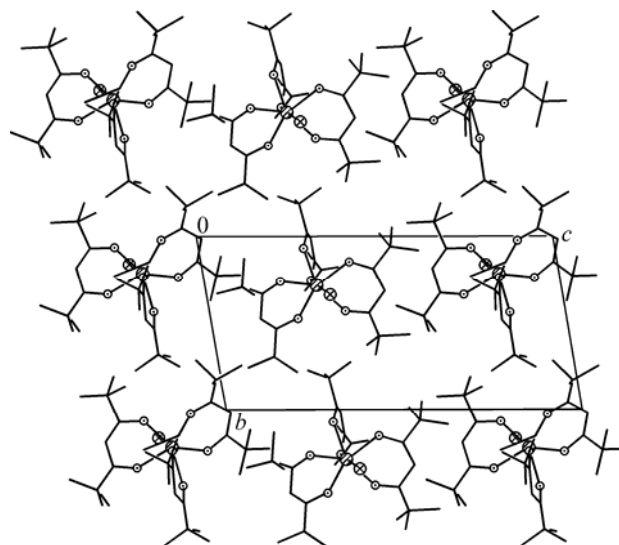


Рис. 4. Вид кристаллической структуры $Hf(dpm)_3Cl$ в направлении оси *a*

В работе [6] описана кристаллическая структура комплекса $Zr(dpm)_3Cl$, принадлежащего к моноклинной сингонии с пространственной группой $P2_1/m$ со следующими параметрами элементарной ячейки: $a = 10,6883(6)$, $b = 18,270(2)$, $c = 10,9819(7)$ Å, $\beta = 117,706(5)^\circ$, $V = 1898,5$ Å³, $Z = 2$, $d_{\text{выч}} = 1,183$ г/см³. В ячейке один кристаллографически независимый комплекс. На рис. 1, б, в приведены теоретические дифрактограммы изоформульных соединений $Hf(dpm)_3Cl$ и $Zr(dpm)_3Cl$, показывающие их отличие.

Таким образом, в настоящей работе описан синтез дипивалоилметаната гафния(IV) и хлоро-трис-(дипивалоилметанато)гафния(IV). Показано, что при определенном варьировании условий синтеза можно получать как однокомпонентную фазу $Hf(dpm)_4$, так и смесь продуктов $Hf(dpm)_4$ и $Hf(dpm)_3Cl$. Для соединения $Hf(dpm)_4$ эксперимент проведен при низкой температуре (-30 °C). Однако даже в этих условиях сохраняется разупорядочение атомов углерода. Определена кристаллическая структура хлоро-трис-(дипивалоилметанато)гафния(IV). Как и исследованные ранее соединения гафния(IV) с ацетилацетоном и трифторацетилацетоном [4], обе структуры относятся к молекулярному типу и построены из изолированных моноядерных молекул. Соединение $Hf(dpm)_3Cl$ не изоструктурно исследованному ранее комплексу $Zr(dpm)_3Cl$. Показано, что введение хлора понижает координационное число центрального атома, при этом оказывая незначительное влияние на геометрические характеристики лигандов соединения.

Авторы выражают благодарность А.В. Алексею за проведение рентгенофазового анализа и П.П. Семянникову за регистрацию масс-спектров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жерикова К.В., Морозова Н.Б., Куратьева Н.В. и др. // Журн. структур. химии. – 2005. – 46, № 6. – С. 1075.
2. Жерикова К.В., Морозова Н.Б., Пересыпкина Е.В. и др. // Там же. – 2006. – 47, № 3. – С. 587.
3. Жерикова К.В., Морозова Н.Б., Байдина И.А. и др. // Там же. – 2006. – 47, № 1. – С. 87.
4. Bruker AXS Inc. (2004). APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), SADABS (Version 2.11) and SHELXTL (Version 6.12). – Bruker Advanced X-ray Solutions. – Madison, Wisconsin, USA.
5. Spijksma G.I., Bouwmeester H.J.M., Blank D.H.A. et al. // Inorg. Chem. – 2006. – 45, N 13. – P. 4938.
6. Jardin M., Gao Y., Guery J., Jacoboni C. // Acta Crystallogr., Sect. C. – 1995. – C51. – P. 2230.