

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.49+547.442

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА *транс*-БИС-(4-ФЕНИЛИМИНО-ПЕНТАН-2-ОНАТА) МЕДИ(II)

© 2008 В.Е. Брындин*, А.И. Смоленцев, П.А. Стабников, И.К. Игуменов

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

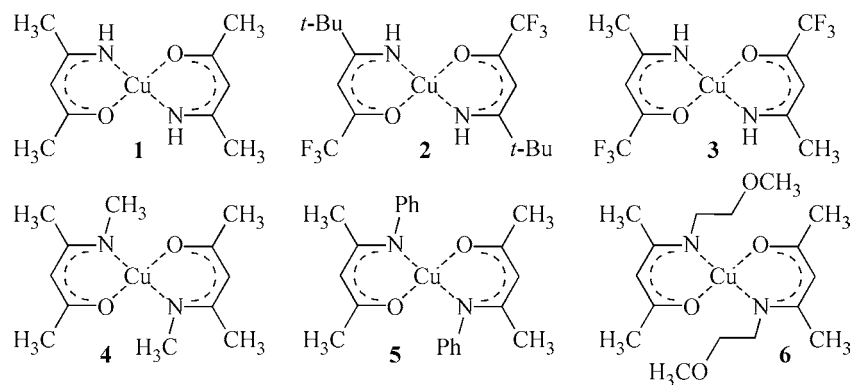
Статья поступила 17 июля 2007 г.

С доработки — 19 октября 2007 г.

Проведен синтез и рентгеноструктурное исследование *транс*-бис-(4-фенилимино-пентан-2-оната)Cu(II) (**5**) — фенилзамещенного кетоимина. Кристаллографические данные $\text{CuN}_2\text{O}_2\text{C}_{22}\text{H}_{24}$: $a = 11,4557(3)$, $b = 26,6845(9)$, $c = 14,2976(5)$ Å, $\beta = 113,2270(10)^\circ$, пр. гр. $P2_1/n$, $Z = 8$, $d_{\text{выч}} = 1,363$, $R = 0,033$. Структура молекулярная, построена из изолированных *транс*-комплексов. Центральный атом меди имеет координационное окружение из четырех атомов (2O+2N) со средними расстояниями Cu—O 1,904(3) и Cu—N 1,962(3) Å. Образующийся полиэдр имеет форму искаженного тетраэдра, средние значения валентных *транс*-углов O—Cu—O и N—Cu—N равны 147(2) и 150(2)° соответственно. Среднее значение углов O—Cu—N равно 94(1)°.

Ключевые слова: кристаллическая структура, фенилкетиминат, медь(II), кристаллохимия.

Кетоиминаты металлов являются аналогами β-дикетонатов, у которых одна кето-группа заменена на иминную. Кетоиминаты и β-дикетонаты металлов, имеющие одинаковый набор заместителей, обладают и близкой летучестью [1]. При получении металлических покрытий методом МОСVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) кетоиминаты имеют преимущество перед β-дикетонатами, так как содержат меньше атомов кислорода в молекуле. Это важно, поскольку наличие кислорода в молекуле приводит к загрязнению пленки примесями оксидов металла и ухудшению ее структуры и качеств. Однако, несмотря на то, что имеется много литературных данных по химическим свойствам кетоиминатов [2], кристаллохимические свойства этих интересных комплексов изучены мало. Результаты кристаллографического исследования кетоимината меди(II) (**1**) приведены в работе [3], структура решена в [4]. Структура кетоимина пивалоилтрифторацетоната меди(II) (**2**) описана в [5], в работе [6] — структура



* E-mail: vadya83@gmail.com

двух кристаллических модификаций трифторкетоимината меди(II) (**3**). Также установлена структура метилкетоимината меди(II) (**4**) [7] и метоксиэтилкетоимината меди(II) [8].

Анализ литературы показывает, что имеется небольшое количество данных о структурах N-замещенных β-кетоиминатов меди. Мы решили синтезировать 4-(фенилимино)-пентан-2-он и его медный комплекс **5** с целью структурного исследования последнего.

Экспериментальная часть. В работе использовались свежеперегнанные растворители, ацетилацетон фирмы "ДалХим", анилин производства "Реахим". Температуру плавления измеряли на столике Коффлера. Колебательные спектры записаны на ИК спектрометре SPECORD 75IR. Химический анализ на C, H, N проводили на приборе Carlo-Erba 1106 (Italy).

Синтез 4-(фенилимино)-пентан-2-она был проведен по аналогии с общей методикой получения иминов из карбонильных соединений [9]. Ацетилацетон (7,0 г, 0,07 моль) был растворен в 30 мл бензола, прибавлено 7,5 мл (7,5 г, 0,08 моль) анилина и несколько капель уксусной кислоты. Колба была снабжена насадкой Дина—Старка для азеотропной отгонки воды. Кипячение реакционной смеси проводили 2 ч до окончания выделения воды. Далее реакционную смесь охлаждали, растворитель отгоняли в вакууме водоструйного насоса. Полученное желтое масло было охлаждено до $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, выпавшие кристаллы отфильтрованы, после перекристаллизации из 30 мл смеси гексан—хлористый метилен (5 % объемных) было получено 4,28 г белых кристаллов. Выход 4-(фенилимино)-пентан-2-она 35 %. $T_{\text{пл}} = 48\text{—}49\text{ }^{\circ}\text{C}$, согласно литературным данным $T_{\text{пл}} = 47,48\text{ }^{\circ}\text{C}$ [10, 11].

Результаты химического анализа для $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ON}$ (найдено/рассчитано, в %): C = 75,4/75,5, H = 7,6/7,6, N = 8,2/8,3.

Синтез бис-(4-фенилимино-пентан-2-оната) меди(II) (5**)** был проведен по методике, приведенной в работе [7]. Полученное соединение хорошо растворимо в органических растворителях (особенно в ацетоне и хлороформе) и нерастворимо в воде. Температура плавления $T_{\text{пл}} = 131\text{—}132\text{ }^{\circ}\text{C}$. Результаты химического анализа для $\text{CuC}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$ (найдено/рассчитано, в %): C = 64,2/64,1, H = 6,0/5,9, N = 6,9/6,8.

Монокристаллы для рентгеноструктурного исследования получены при медленном испарении толуольного раствора кетоимината **5**. Соединение кристаллизуется в виде темно-коричневых игл.

Строение комплекса установлено методом рентгеноструктурного анализа по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенном двухкоординатным CCD детектором, при температуре $-173(2)\text{ }^{\circ}\text{C}$ с использованием излучения молибденового анода ($\lambda = 0,71073\text{ \AA}$) и графитового монохроматора. Всего зарегистрировано 30527 отражений от кристалла размерами $0,36 \times 0,30 \times 0,11\text{ мм}$ в области съемки 2θ от $3,06^{\circ}$ до $2\theta_{\text{макс}} = 54,98^{\circ}$. В расчетах использовано 9209 независимых отражений, из которых 7181 наблюдаемое ($I > 2\sigma(I)$). Кристаллографические характеристики $\text{CuO}_2\text{N}_2\text{C}_{22}\text{H}_{24}$: сингония моноклинная, пространственная группа $P2_1/n$, $a = 11,4557(3)$, $b = 26,6845(9)$, $c = 14,2976(5)\text{ \AA}$, $\beta = 113,2270(10)^{\circ}$, $V = 4016,4(2)\text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $d_{\text{выч}} = 1,363\text{ г/см}^3$.

Поглощение учтено эмпирически по программе SADABS [12]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELX-97 [12]. Атомы водорода уточнены в приближении жесткого тела. Окончательное значение R-фактора — 0,033 (для 7181 наблюдаемого рефлекса).

Координаты атомов и тепловые параметры депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 651239) и могут быть получены у авторов.

Описание кристаллической структуры. Исследованное соединение имеет молекулярную структуру, построенную из изолированных *транс*-комплексов соединения **5**. В состав независимой части элементарной ячейки входят две симметрически неэквивалентные молекулы, строение которых с нумерацией атомов представлено на рис. 1. Координационное окружение атомов меди образовано двумя атомами кислорода и двумя атомами азота двух лигандов, находящимися в *транс*-положении. В результате образуется координационный полиэдр, имеющий

Рис. 1. Строение молекул кетоимината **5** (эллипсоиды 50%-й вероятности)

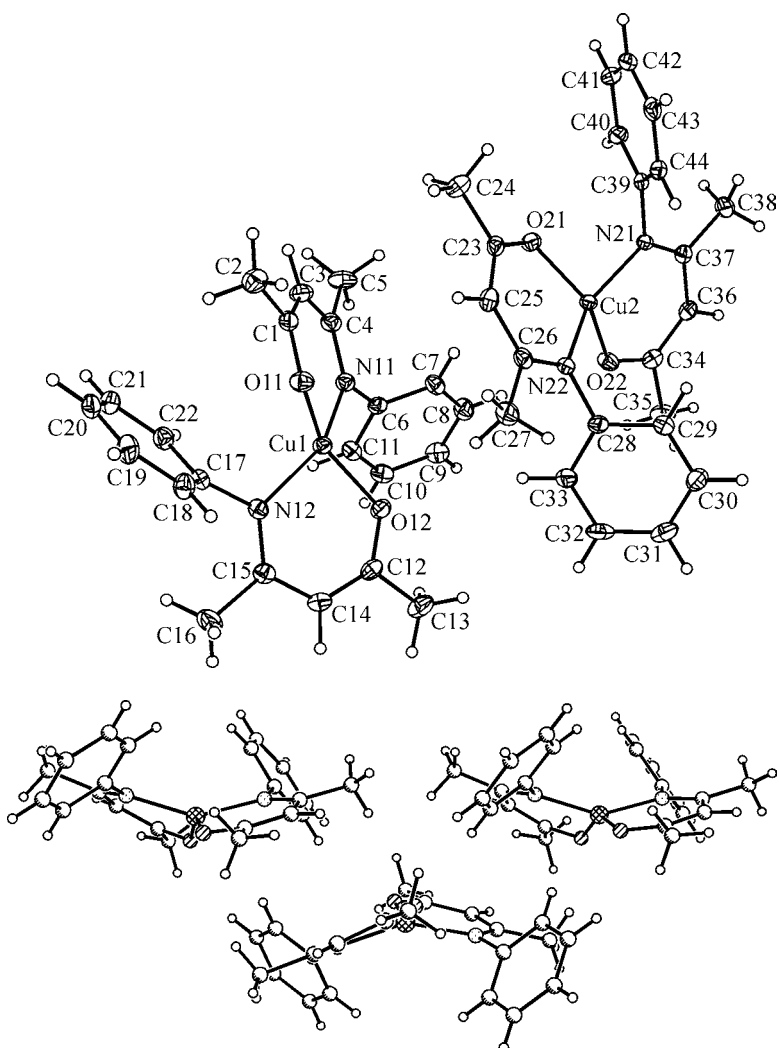


Рис. 2. Фрагмент цепочки, образованной молекулами кетоимината **5**

форму искаженного (сплюснутого) тетраэдра. Длины связей Cu—O и Cu—N находятся в интервалах 1,9001(14)—1,9060(14) и 1,9591(16)—1,9659(16) Å соответственно. Валентные углы O—Cu—N варьируются в пределах 93,07(6)—96,42(6)°, *транс*-углы O—Cu—O и N—Cu—N — в пределах 145,70(6)—148,56(6) и 148,70(7)—150,66(7)°. Металлоциклы характеризуются следующими средними значениями длин связей: 1,289(3) Å для O—C; 1,318(2) Å для N—C; 1,40(2) Å для C—C γ . Сумма внутренних валентных углов в металлоциклах варьируется от ~716 до ~720°. Угол между нормальными к плоскостям металлоциклов, содержащих атом Cu1 (молекулы I типа), составляет 44,0°, а содержащих атом Cu2 (молекулы II типа) — 40,6°. Углы между нормальными к плоскостям фенильных групп и металлоциклов составляют 62,8, 64,2° в молекулах I типа и 63,5, 70,0° в молекулах II типа. В свою очередь фенильные группы в пределах каждой молекулы развернуты относительно друг друга на 79,1 и 68,4° соответственно.

В исследуемой структуре молекулы укладываются таким образом, что образуются цепочки, направленные вдоль оси *a* (рис. 2). Максимальный угол между плоскостями металлоциклов соседних молекул составляет ~28°. Минимальные расстояния Cu...Cu составляют 6,4472(4) Å в пределах цепочки и 8,1023(3) Å между цепочками. Общий вид структуры представлен на рис. 3.

Обсуждение результатов и выводы. Структурные данные показывают, что при замене атома водорода при азоте на органические заместители геометрия координационного узла атома меди может заметно искажаться. Так, если у **1** координационный узел атома меди квадрат-

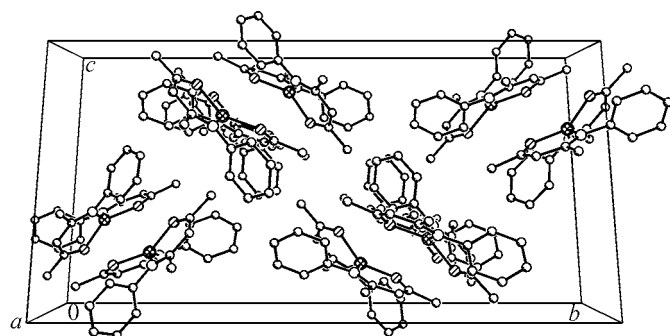


Рис. 3. Изображение структуры кетоимината **5** вдоль оси *a*. Атомы водорода не показаны

ный, то для **4** и **6** координационный узел описывается как промежуточный между квадратом и тетраэдром. Наши исследования показали аналогичный результат. Причем, стоит отметить, что именно заместитель при атоме азота оказывает большое влияние на геометрию координационного узла, в то время как различные заместители при иминном и карбонильном атомах углерода оказывают малое влияние на пространственную структуру координационного узла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чумаченко Ю.В. Игуменов И.К. Земсков С.В. // Координац. химия. – 1979. – **5**, № 11. – С. 1625 – 1627.
2. Holm R.H., Everett G.W. Jr., Chakravorty A. // Progr. In Inorg. Chem. – 1967. – **7**. – P.83 – 214.
3. Gurr G.E. // Inorg. Chem. – 1964. – **3**, N 4. – P. 614 – 615.
4. Стабников П.А., Байдина И.А., Сысоев С.В и др. // Журн. структур. химии. – 2003. – **44**, № 6. – С. 1158 – 1165.
5. Байдина И.А., Жаркова Г.И., Первухина Н.В. и др. // Там же. – 2004. – **45**. – С. 713.
6. Байдина И.А., Громилов С.А., Жаркова Г.И., Стабников П.А. // Там же. – 2003. – **44**, № 3. – С. 488 – 497.
7. Байдина И.А., Стабников П.А., Васильев А.Д. и др. // Там же. – 2004. – **45**, № 4. – С. 706 – 712.
8. Baxter D.V., Caulton K.G., Chang W.-Ch. et al. // Polyhedron. – 2001. – **20**. – P. 2589.
9. Общий практикум по органической химии / Под ред. А.Н. Коста. – М.: Мир, 1965.
10. Holtzclaw H.F., Collman J.P., Alire R.M. // J. Amer. Chem. Soc. – 1958. – **80**, N 5. – P. 1100 – 1103.
11. Combes A., Combes C. // Bull. Soc. Chim. France. – 1892. – **7**. – P. 778.
12. 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.