

КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 54-386:[546.284.562]:547.544.2

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ГЕКСАФТОРОСИЛИКАТА
ТЕТРАКИС(ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД)МЕДИ(II)

© 2018 г. Т. Г. Черкасова*,^a, Н. В. Первухина**, Н. В. Курачева**, ***,
Э. С. Татаринова*, Е. В. Черкасова*, В. В. Медведев*

*Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева, Россия,
650000 Кемерово, ул. Весенняя, 28

**Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Россия,
630090 Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 3

***Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия,
630090 Новосибирск, ул. Пирогова, 2

^aE-mail: ctg.hnrv@kuzstu.ru

Поступила в редакцию 15.05.2017 г.

Получено и структурно охарактеризовано новое комплексное соединение состава $[\text{Cu}(\text{DMSO})_4\text{SiF}_6]$ (I), где DMSO – диметилсульфоксид $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$. Кристаллы I относятся к триклинной сингонии, пр. гр. $\overline{P}\bar{1}$, $Z = 2$, $a = 10.1772(4)$, $b = 10.3061(5)$, $c = 10.6071(5)$ Å, $V = 1003.94$ Å³, $\rho_{\text{выч}} = 1.714$ г/см³.

Ключевые слова: комплексное соединение, молекулярная структура, медь(II), диметилсульфоксид, гексафтосиликат(II)-ион, ИК-спектроскопия, РСА

DOI: 10.1134/S0044457X18070048

Смешанолигандные комплексы с двумя комплексообразователями являются перспективными предшественниками для получения новых функциональных материалов и нанокомпозитов [1, 2]. Известно, что соединения, содержащие катионные комплексы меди(II) с органическими лигандами и гексафтосиликат(II)-анионы, являясь комплексами ионного [3–10] или мостикового [9, 11, 12] типа, характеризуются структурным многообразием. Инертный объемный гексафтосиликат(II)-анион удобен для прямого синтеза веществ. Ранее нами сообщалось о получении и исследовании гексафтосиликатов комплексов кобальта(II) с диметилсульфоксидом и диметилформамидом [13]. В продолжение исследований синтезировано и изучено методами химического анализа, РСА и ИК-спектроскопии комплексное соединение состава $[\text{Cu}(\text{DMSO})_4\text{SiF}_6]$ (I).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. Соединение I получено растворением в DMSO (х. ч.) 2.7 г (0.01 моль) $\text{Cu}[\text{SiF}_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, предварительно полученного растворением 0.80 г (0.01 моль) CuO (х. ч.) или 1.24 г CuCO_3 (х. ч.) в растворе $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ ($\omega = 40\%$). При медленной изотермической кристаллизации полученных растворов выпадали голубые кристаллы, которые высушивали на воздухе. Выход I составил ~70%.

Химический анализ вещества I на содержание ионов меди(II) выполнен колориметрическим методом [14]. Количество гексафтосиликат(II)-ионов определено осаждением в виде BaSiF_6 [15].

	Cu	SiF_6^{2-}
Найдено, %:	12.21;	27.38.
Для $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{CuF}_6\text{O}_4\text{S}_4\text{Si}$		
вычислено, %:	12.26;	27.42.

ИК-спектр комплекса I записан на ИК-Фурье-спектрометре Cary 630 FTIR фирмы Agilent в интервале 4000–400 см⁻¹ в матрице KBr. Основные частоты полос поглощения I (ν, см⁻¹): 3353 (сл), 3018 (ср), 2918 (сл), 1687 (сл), 1444 (ср), 1411 (сл), 1321 (сл), 1042 (ср), 998 (с), 936 (оч. с), 836 (сл), 702 (оч. с), 485 (ср).

РСА. Монокристаллы, пригодные для РСА, выращены из разбавленного водного раствора порошка комплекса при 298 К. Рентгеноструктурный анализ комплекса проведен по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8Apex, оснащенном двухкоординатным CCD-детектором, при температуре 150 К с использованием молибденового излучения ($\lambda = 0.71073$ Å) и графитового монохроматора. Интенсивности отражений измерены методом φ-сканирования узких (0.5°)

Таблица 1. Кристаллографические данные и условия дифракционного эксперимента для соединения I

Формула	$C_8H_{24}CuF_6O_4S_4Si$
M , г/моль	518.14
Сингония	Триклинная
Пр. гр.	$P\bar{1}$
a , Å	10.1772(4)
b , Å	10.3061(5)
c , Å	10.6071(5)
α , град	78.433(1)
β , град	89.453(1)
γ , град	67.464(1)
V , Å ³	1003.94(8)
Z	2
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1.714
μ , мм ⁻¹	1.626
$F(000)$	530
Размер кристалла, мм	0.24 × 0.20 × 0.10
Диапазон сбора данных по θ , град	1.97–27.66
Диапазон h, k, l	$-8 \leq h \leq 13, -12 \leq k \leq 13,$ $-13 \leq l \leq 13$
I_{hkl} измеренных	8707
$I_{hkl} > 2\sigma_I$	4597 ($R_{\text{int}} = 0.0309$)
Число рефлексов/огр./параметров	4597/0/225
$GOOF$ для F_{hkl}^2	1.072
R ($I > 2\sigma_I$)	$R_1 = 0.0196, wR_2 = 0.0544$
R (I_{hkl} изм.)	$R_1 = 0.0207, wR_2 = 0.0550$
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³	-0.379/0.368

фреймов. Поглощение учтено полуэмпирически по программе SADABS [16]. Структура расшифрована прямыми методами и уточнена полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXTL [17], детали эксперимента и уточнения приведены в табл. 1. Атомы водорода DMSO локализованы из карт разностной электронной плотности и уточнены в приближении жесткого

Таблица 2. Основные межатомные расстояния (d) и углы (ϕ) для комплекса I

Связь	$d, \text{\AA}$	Угол	ϕ , град
Cu(1)–O(1)	1.9408(9)	O(1)Cu(1)O(2)	87.52(4)
Cu(1)–O(2)	1.9413(9)	O(1)Cu(1)O(4)	89.24(4)
Cu(1)–O(4)	1.9501(9)	O(2)Cu(1)O(4)	162.91(4)
Cu(1)–O(3)	1.9564(9)	O(1)Cu(1)O(3)	170.24(4)
Cu(1)–F(1)	2.2255(8)	O(2)Cu(1)O(3)	87.83(4)
Si(1)–F(4)	1.6788(8)	O(4)Cu(1)O(3)	92.69(4)
Si(1)–F(2)	1.6848(8)	O(1)Cu(1)F(1)	97.75(4)
Si(1)–F(3)	1.6856(8)	O(2)Cu(1)F(1)	105.69(4)
Si(1)–F(5)	1.6878(8)	O(4)Cu(1)F(1)	91.38(4)
Si(1)–F(6)	1.6885(8)	O(3)Cu(1)F(1)	91.77(4)
Si(1)–F(1)	1.7153(9)	F(4)Si(1)F(2)	90.36(4)
S(2)–O(2)	1.5349(10)	F(4)Si(1)F(3)	90.29(4)
S(2)–C(21)	1.7690(15)	F(2)Si(1)F(3)	90.94(4)
S(2)–C(22)	1.7759(16)	F(4)Si(1)F(5)	90.13(4)
S(3)–O(3)	1.5419(9)	F(2)Si(1)F(5)	90.58(4)
S(3)–C(31)	1.7764(14)	F(3)Si(1)F(5)	178.42(4)
S(3)–C(32)	1.7777(14)	F(4)Si(1)F(6)	179.71(5)
S(4)–O(4)	1.5452(9)	F(2)Si(1)F(6)	89.79(4)
S(4)–C(41)	1.7716(16)	F(3)Si(1)F(6)	89.95(4)
S(4)–C(42)	1.7782(15)	F(5)Si(1)F(6)	89.62(4)
S(1)–O(1)	1.5397(9)	F(4)Si(1)F(1)	90.60(4)
S(1)–C(11)	1.7766(15)	F(2)Si(1)F(1)	178.94(5)
S(1)–C(12)	1.7774(14)	F(3)Si(1)F(1)	89.50(4)
		F(5)Si(1)F(1)	88.97(4)
		F(6)Si(1)F(1)	89.25(4)

тела. Кристаллографические данные депонированы в CCDC под номером 1547523 и доступны на сайте www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif. Основные межатомные расстояния и валентные углы представлены в табл. 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Соединение I является устойчивым на воздухе, хорошо растворимым в воде мелкокристаллическим веществом.

Смещение полосы валентных колебаний $v(SO)$ в низкочастотную область до 998 см⁻¹ по сравнению с частотой валентного колебания $v(SO)$ для свободного DMSO, равной 1055 см⁻¹

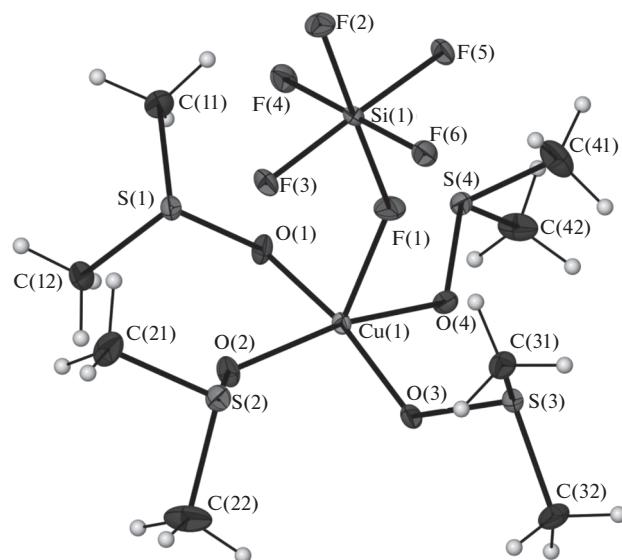


Рис. 1. Строение и нумерация атомов в структуре $[\text{Cu}(\text{DMSO})_4\text{SiF}_6]$.

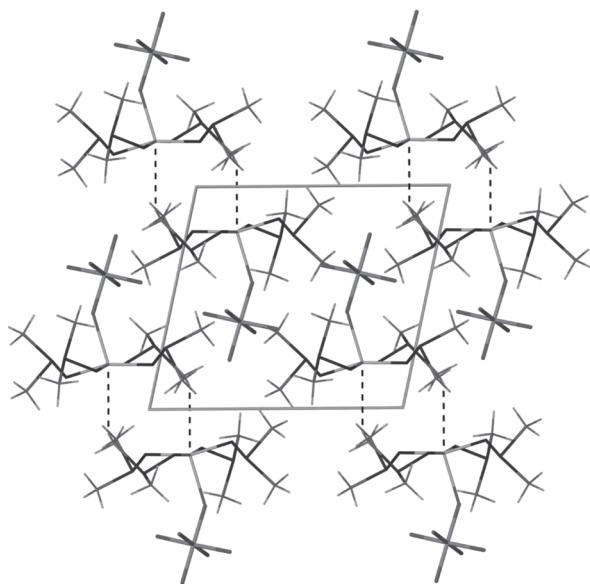


Рис. 2. Упаковка в структуре комплекса $[\text{Cu}(\text{DMSO})_4\text{SiF}_6]$.

[18], характеризует образование координационных связей органических лигандов с ионами меди(II) через атомы кислорода. Колебательные частоты 742, 485 см^{-1} (I) типичны для октаэдрического гексафторосиликат(II)-иона [19].

Соединение I кристаллизуется в виде хорошо ограниченных светло-бирюзовых пластин. Структура островная, построена из нейтральных молекул, строение которых показано на рис. 1. Коор-

динационное окружение катиона меди является квадратно-пирамидальным, образованным четырьмя атомами кислорода четырех молекул DMSO, расположенных в экваториальной плоскости координационного полиэдра катиона, и одним атомом фтора гексафторосиликат-аниона SiF_6^{2-} , расположенным в аксиальном положении тетрагональной пирамиды. Расстояния $\text{Cu}-\text{O}$ лежат в диапазоне 1.9408(9)–1.9564(9) Å, среднее значение 1.947(6) Å. Расстояние $\text{Cu}-\text{F}$ несколько длиннее (2.2255(8) Å), чем расстояния $\text{Cu}-\text{O}$. Координационные углы OCuO отличаются от идеальной геометрии [20] не больше, чем на 2.69° (табл. 2). Атом Cu выходит из плоскости, образованной четырьмя атомами кислорода DMSO, на 0.22 Å в сторону координированного атома F. Геометрические характеристики координированных молекул DMSO хорошо согласуются с известными литературными данными [21]. Расстояния $\text{Si}-\text{F}$ с атомами фтора, не задействованными в образовании координационной связи, лежат в узком интервале 1.6788(8)–1.6885(8) Å, тогда как для координированного атома фтора наблюдается небольшое удлинение связи $\text{Si}-\text{F}$ (1.7153(9) Å). Со стороны основания тетрагональной пирамиды ближайшим контактом атома Cu является атом Н метильной группы DMSO (2.904(2) Å), принадлежащей соседней комплексной молекуле (рис. 2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Третьяков Ю.Д. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 9. С. 899 [Tretyakov Y.D. // Russ. Chem. Rev. 2004. V. 73. № 9. P. 831].
2. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Джардимашева Г.И. // Рос. хим. журн. 2009. Т. 53. № 1. С. 140 [Pomogaylo A.D., Rozenberg A.S., Djardimasheva G.I. // Russ. Chem. J. 2009. V. 53. № 1. P. 1040].
3. Miskiv M., Goreshnik E. // Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online. 2010. V. 66. P. m1453.
4. Blanketti S., Blake A.J., Wilson C. et al. // CrystEngComm. 2009. V. 11. P. 763.
5. Bowmaker A.G., Pakawatchai C., Skelton B.W. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2008. V. 634. P. 2583.
6. Ardan B., Slyvka Yu., Goreshnik E. et al. // Acta Chim. Slov. 2013. V. 60. P. 484.
7. Maekawa M., Tominaga T., Sugimoto K. et al. // CrystEngComm. 2012. V. 14. P. 1345.
8. Jinkui Tang, Costa J.S., Pevec A. et al. // Cryst. Growth Des. 2008. V. 8. P. 1005.
9. Degtyarenko A.S., Rusanov E.V., Bauza A. et al. // Chem. Commun. 2013. V. 49. P. 9018.
10. Marino N., Armentano D., Munno G. et al. // Inorg. Chem. 2012. V. 51. P. 4323.
11. Ainscough E.W., Brodie A.M., Ranford J.D. et al. // Inorg. Chim. Acta. 1995. V. 236. P. 83.
12. Goreshnik E., Slyvka Yu., Miskiv M. // Inorg. Chim. Acta. 2011. V. 377. P. 177.

13. Черкасова Т.Г., Багрянская И.Ю., Первухина Н.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 6. С. 776 [Cherkasova T.G., Bagryanskaya I.Yu., Pervukhina N.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 6. P. 760. 10.1134/S003602361706002X]. doi 10.7868/S0044457X17060022
14. Кристиан Г. Аналитическая химия. Т. 2. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. 504 с.
15. Шарло Г. Методы аналитической химии. М.-Л.: Химия, 1965. 975 с.
16. Sheldrick G.M. SADABS. Version 2.01. Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA, 2004.
17. Sheldrick G.M. SHELX97. Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures, Univ. of Göttingen, Göttingen, 1997.
18. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. М.: Высш. шк., 1985. 455 с.
19. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
20. Мюллер У. Структурная неорганическая химия. Долгопрудный: Интеллект, 2010. 352 с.
21. Allen F.H., Kennard O., Watson D.G. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1987. № 12. P. 1.