

УДК 541.49:546.562:546.74

**КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ
БИС(2,2,6,6-ТЕТРАМЕТИЛ-3-МЕТИЛАМИНОГЕПТАН-5-ОНАТА)
МЕДИ(II) И НИКЕЛЯ(II)****П.А. Стабников¹, С.И. Доровских¹, Н.В. Первухина¹, Л.Г. Булушева¹, Г.В. Романенко²**¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

E-mail: stabnik@niic.nsc.ru

²Институт "Международный томографический центр" СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 21 мая 2013 г.

С доработки — 11 ноября 2013 г.

Синтезированы и методом РСА определены кристаллические структуры (дифрактометр Bruker APEX-II с CCD детектором, $\lambda\text{MoK}\alpha$, $\lambda\text{CuK}\alpha$, графитовый монохроматор, $T = 240(2)$ и $296(2)$ К) двух бисхелатов $\text{M}(\text{tmih})_2$ ($\text{M} = \text{Cu}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II}), \text{tmih} = (\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{NCH}_3) \times \times \text{CHCO}(\text{CH}_3)_3^-$): $\text{Cu}(\text{tmih})_2$ (**I**) (пр. гр. $P2_1/c$, $a = 12,9670(8)$, $b = 18,4921(9)$, $c = 11,0422(6)$ Å, $\beta = 93,408(4)^\circ$, $V = 2643,1(3)$ Å³, $Z = 4$) и $\text{Ni}(\text{tmih})_2$ (**II**) (пр. гр. $P2_1/c$, $a = 12,810(2)$, $b = 18,529(2)$, $c = 11,243(2)$ Å, $\beta = 91,959(7)^\circ$, $V = 2667,1(6)$ Å³, $Z = 4$). Комплексы изоструктурны, координационный полиэдр атомов металла — уплощенный тетраэдр, образованный двумя атомами О ($\text{Cu}-\text{O}$ 1,901(2), 1,892(2) Å, $\text{Ni}-\text{O}$ 1,845(2), 1,833(2) Å) и двумя атомами N ($\text{Cu}-\text{N}$ 1,976(3), 1,972(3) Å, $\text{Ni}-\text{N}$ 1,911(2), 1,920(2) Å) лиганда, хелатные углы OMN ($\text{M} = \text{Cu}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II})$) лежат в интервале $87,4-93,1^\circ$, углы OMO и NMN равны $162,2$ и $167,2^\circ$ в **I**, $171,1$ и $173,2^\circ$ в **II**. Структуры комплексов молекулярные, образованы изолированными молекулами, объединенными ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. Квантово-химическим гибридным методом M06 проведены расчеты строения хелатов меди(II) с заместителями у атома азота: H, CH_3 , CH_2CH_3 , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ и $\text{C}(\text{CH}_3)_3$. Установлено, что в случае объемного заместителя у атома азота образование хелатов затруднено из-за внутрилигандного отталкивания атомов этого заместителя и трет-бутильной группы.

Ключевые слова: хелаты меди(II) и никеля(II), кристаллическая структура, стереические эффекты.

ВВЕДЕНИЕ

Комплексы металлов с β -дикетонами и их азотзамещенными аналогами обладают летучестью, т.е. способностью переходить в газовую фазу при небольшом нагревании без разрушения молекул [1]. Благодаря этому данные соединения используют для получения металлических и оксидных покрытий (метод MO CVD) [2, 3]. При формировании металлических покрытий важно, чтобы прекурсор содержал как можно меньше атомов кислорода, которые могут окислять растущую пленку. В хелатных узлах β -кетоиминатов металлов его в 2 раза меньше, чем в β -дикетонатах металлов. В связи с этим при получении металлических покрытий методом MO CVD β -кетоиминаты более предпочтительны.

Несмотря на очевидные преимущества β -кетоиминатов, большинство примеров успешного использования хелатных комплексов металлов в процессе MO CVD относится к β -дикетонатам. Это объясняется трудностями синтеза как самих азотсодержащих лигандов, так и комплексов металлов с ними. Особый интерес для нас представлял лиганд 2,2,6,6-тетраметил-3-метил-

аминогептан-5-он (метилкетоимин дипивалоилметана, Htmih) в связи с тем, что для него попытки синтеза комплексов меди(II) традиционными методами не были успешными. Кроме того, было установлено, что Htmih, растворенный в диоксане, не взаимодействует с металлическим натрием [4], что делает невозможным традиционный метод синтеза комплексов переходных металлов, использующих натриевую соль лиганда. В работе [4] было показано, что хелатообразование данного лиганда с металлами осложняется внутрелигандным отталкиванием заместителей.

В настоящей работе описан метод синтеза $\text{Cu}(\text{tmih})_2$ (I) и $\text{Ni}(\text{tmih})_2$ (II) и определены их кристаллические структуры. Исследование влияния заместителя при атоме азота на структуру комплекса меди(II) с кетоиминами дипивалоилметана проведено с использованием квантово-химических расчетов в рамках теории функционала плотности (ТФП).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дипивалоилметан (Hdpm) и TiCl_4 были приобретены в фирме "Дальсиб". Также использовали 25%-й раствор CH_3NH_2 (ЧДА), металлический натрий (ЧДА), метанол (Ч), толуол (ОсЧ). Синтез 2,2,6,6-тетраметил-3-метиламиногептан-5-она (Htmih) проводили аминированием Hdpm газообразным NH_2CH_3 в присутствии TiCl_4 , как это описано в [5]. Для синтеза I и II была разработана специальная методика. Сначала растворяли 0,340 г (2,5 ммоль) безводного CuCl_2 (MERCK) в 20 мл метанола. Отдельно в 20 мл метанола растворяли 0,120 г (5 ммоль) Na. После растворения Na добавляли 1 г (5 ммоль) Htmih. Затем приготовленные смеси объединяли. Реакционную колбу продували азотом в течение ночи. На следующий день добавили 30 мл толуола, нагрели до $\sim 100^\circ\text{C}$ и при постоянном токе азота упарили до сухого остатка. Полученный твердый остаток растирали в ступке и сублимировали в вакуумной градиентной печи ($P \sim 10^{-2}$ Торр, $t_{\text{max}} \sim 250^\circ\text{C}$). $\text{Cu}(\text{tmih})_2$ представляет собой кристаллический порошок зеленого цвета. Выход 50 %, $T_{\text{пл}}$ 152—153 $^\circ\text{C}$. Синтез II проводили аналогичным методом, только использовали 0,322 г (2,5 ммоль) NiCl_2 , полученного по методике [6]. $\text{Ni}(\text{tmih})_2$ представляет собой темно-фиолетовый мелкокристаллический порошок. Выход 50 %, $T_{\text{пл}}$ 168—169 $^\circ\text{C}$. Полученные соединения хорошо растворимы в органических растворителях; при упаривании их растворов на воздухе гидролизуются, но в твердом состоянии устойчивы. Элементный анализ на C, H, N проведен на Carlo-Erba 1106. Для I найдено, %: C 63,0, H 9,9, N 6,1, для $\text{CuC}_{24}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_2$ рассчитано, %: C 63,2, H 9,7, N 6,2. Для II найдено, %: C 63,9, H 9,8; N 6,4, для $\text{NiC}_{24}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_2$ рассчитано, %: C 63,9, H 9,8, N 6,2.

Термогравиметрические измерения проводили с использованием микротермовесов TG 209 F1 Iris® фирмы NETZSCH. Масса навески 20 мг, Al_2O_3 -тигель, в атмосфере гелия, скорость потока газа 70 мл/мин, скорость нагрева 10 град./мин. Обработку результатов экспериментов проводили с использованием стандартного пакета программного обеспечения Proteus Analysis [7]. Результаты представлены на рис. 1 и 2.

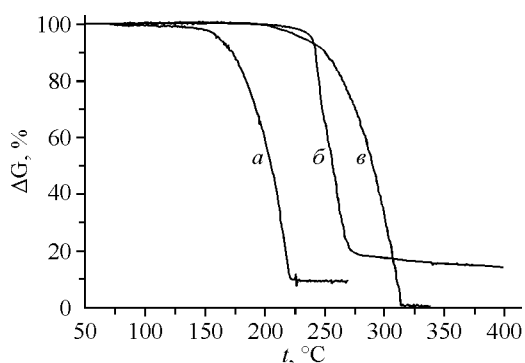


Рис. 1. Кривые потери массы: $\text{Cu}(\text{tmih})_2$ (a), $\text{Cu}(\text{tih})_2$ (б), $\text{Cu}(\text{dpm})_2$ (в), где tih — 2,2,6,6-тетраметил-3-аминогептан-5-он

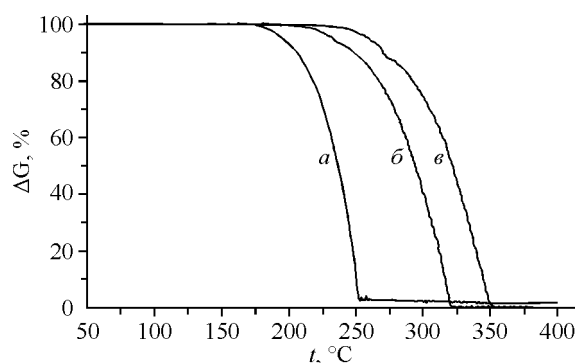


Рис. 2. Кривые потери массы: $\text{Ni}(\text{tmih})_2$ (a), $\text{Ni}(\text{tih})_2$ (б), $\text{Ni}(\text{dpm})_2$ (в)

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные и условия дифракционного эксперимента для комплексов **I** и **II**

Параметр	I	II
Стехиометрическая формула	CuC ₂₄ H ₄₄ N ₂ O ₂	NiC ₂₄ H ₄₄ N ₂ O ₂
Молекулярный вес	456,15	451,32
Температура, К	240(2)	296(2)
Длина волны, Å	0,71073	1,54178
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Параметры ячейки: <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	12,9670(8), 18,4921(9), 11,0422(6)	12,810(2), 18,529(2), 11,243(2)
β, град.	93,408(4)	91,959(7)
<i>V</i> , Å ³	2643,1(3)	2667,1(6)
<i>Z</i>	4	4
<i>d</i> _{выч.} , г/см ³	1,146	1,124
μ, мм ⁻¹	0,846	1,185
Размер кристалла, мм	0,28×0,03×0,02	0,24×0,05×0,04
Область съемки θ, град.	1,92—27,50	3,45—66,11
<i>I</i> _{hkl} измеренных	39356	12452
<i>I</i> _{hkl} > 2σ _{<i>I</i>}	5998 (<i>R</i> _{int} = 0,1477)	4173 (<i>R</i> _{int} = 0,0754)
GOOF для <i>F</i> _{hkl} ²	0,735	1,072
<i>R</i> (<i>I</i> > 2σ _{<i>I</i>})	0,0471 (<i>wR</i> ₂ = 0,0844)	0,0477 (<i>wR</i> ₂ = 0,1417)
<i>R</i> (<i>I</i> _{hkl} изм.)	0,1780 (<i>wR</i> ₂ = 0,1053)	0,0542 (<i>wR</i> ₂ = 0,1468)

Из результатов термогравиметрических исследований следует, что замена одного из атомов кислорода на группу NH или NCH₃ увеличивает летучесть комплекса, но при этом снижает его термическую устойчивость, в особенности для метилзамещенных кетоиминатов. Из рис. 1 и 2 следует, что летучесть комплексов меди(II) выше, чем их никелевых аналогов, но термическая устойчивость никелевых комплексов выше.

Рентгеноструктурный анализ. Монокристаллы, пригодные для структурного анализа, выращены при обычных условиях в токе сухого азота при упаривании гептановых растворов комплексов. Параметры элементарных ячеек и массивы экспериментальных отражений при 240(2) К для Cu(tmih)₂ **I** и при 296(2) К для Ni(tmih)₂ **II** получены на автоматическом дифрактометре Bruker APEX-II с CCD детектором по стандартной методике (λMoK_α для **I**, λCuK_α для **II**, графитовый монохроматор) [8]. Поглощение учтено полуэмпирически, опираясь на интенсивности эквивалентных рефлексов (SADABS) [8]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК по *F*² в анизотропном приближении для неводородных атомов с использованием комплекса программ SHELX97 [9]. Атомы водорода лигандов локализованы геометрически и уточнены в приближении жесткого тела. Кристаллографические данные и детали дифракционного эксперимента приведены в табл. 1. Структурные данные для Cu[(CH₃)₃C(NCH₃)CHCOC(CH₃)₃]₂ **I** и Ni[(CH₃)₃C(NCH₃)CHCOC(CH₃)₃]₂ **II** депонированы в КБСД (CCDC 938738 и CCDC 938737).

ОПИСАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР КОМПЛЕКСОВ **I** И **II**

Комплексы Cu(tmih)₂ **I** и Ni(tmih)₂ **II** изоструктурны, строение молекул с нумерацией атомов показано на рис. 3. Координационный полиэдр атомов металла — уплощенный тетраэдр, образованный двумя атомами O (Cu—O 1,901(2), 1,892(2) Å, Ni—O 1,845(2), 1,833(2) Å) и двумя атомами N (Cu—N 1,976(3), 1,972(3) Å, Ni—N 1,911(2), 1,920(2) Å) лиганда tmih, хелатные углы OMN (M = Cu(II), Ni(II)) лежат в интервале 87,4—93,1°, углы OMO и NMN равны 162,2

Т а б л и ц а 2

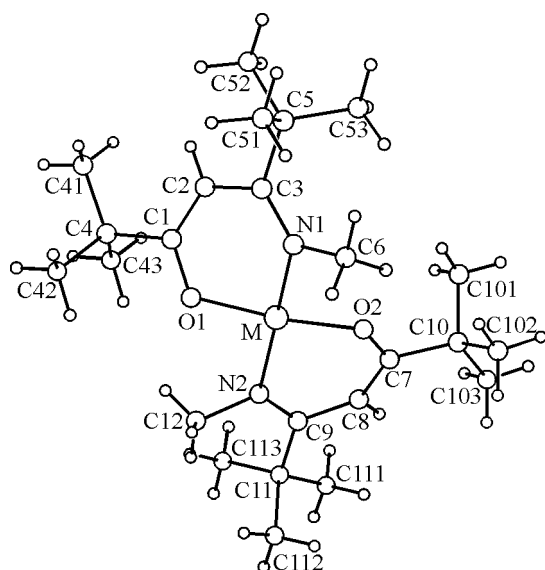


Рис. 3. Молекула
 $M[(CH_3)_3C(NCH_3)CHCOC(CH_3)_3]_2$
 (M = Cu(II), Ni(II))

Основные межатомные расстояния (Å)
 и углы (град.) для комплексов I и II

Связь	<i>d</i>	Угол	ω
Комплекс I			
Cu—O(1)	1,901(2)	O(2)—Cu—O(1)	162,2(1)
Cu—O(2)	1,892(2)	O(2)—Cu—N(2)	92,8(1)
Cu—N(1)	1,976(3)	O(1)—Cu—N(2)	91,1(1)
Cu—N(2)	1,972(3)	O(2)—Cu—N(1)	88,8(1)
		O(1)—Cu—N(1)	91,3(1)
		N(2)—Cu—N(1)	167,2(1)
Комплекс II			
Ni—O(1)	1,845(2)	O(2)—Ni—O(1)	171,12(9)
Ni—O(2)	1,833(2)	O(2)—Ni—N(1)	87,41(7)
Ni—N(1)	1,911(2)	O(1)—Ni—N(1)	91,49(8)
Ni—N(2)	1,920(2)	O(2)—Ni—N(2)	93,10(8)
		O(1)—Ni—N(2)	89,04(8)
		N(1)—Ni—N(2)	173,17(8)

и 167,2° в I, 171,1 и 173,2° в II (табл. 2). Координационное окружение атома Ni(II) более близко к квадратному. Длины связей в комплексах I и II хорошо согласуются с известными литературными данными [10]. Молекулы ML_2 (M = Cu(II), Ni(II), L = tmih) неплоские, металлоциклы развернуты относительно друг друга на 50,4 и 56,6° для I и II соответственно. Структуры комплексов образованы изолированными молекулами, объединенными ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Для ряда комплексов меди(II) состава $Cu(L_x)_2$, где L = 2,2,6,6-тетраметил-3-(R-амино)-гептан-5-он, для L_1 R = H, для L_2 R = CH_3 , для L_3 R = C_2H_5 , для L_4 R = $CH(CH_3)_2$, для L_5 R = $C(CH_3)_3$ были проведены квантово-химические расчеты в приближении ТФП с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала M06, специально параметризованного для металлоорганических соединений [11], в рамках пакета программ Jaguar [12]. Для атома меди использован набор базисных функций LACVP*+, включающий эффективный остовный потенциал. Атомные орбитали легких элементов описывали 6-31G*+ базисным набором с поляризационными (*) и диффузными (+) функциями для всех элементов, за исключением водорода. Геометрия комплексов была оптимизирована аналитическим методом до величины градиента $5 \cdot 10^{-4}$ ат. ед. для смещения положения атомов. Расчет матрицы вторых производных для определения соответствия структуры минимуму на поверхности потенциальной энергии не проводили.

Рассчитанные длины связей и углы для координационного узла и для атома азота хелатного цикла приведены в табл. 3 вместе с экспериментальными величинами, определенными из структурной расшифровки синтезированных комплексов. Хорошее согласие рассчитанных и экспериментальных значений указывает на применимость используемого квантово-химического подхода для исследования данного класса соединений. Из сопоставления данных, приведенных в табл. 3, следует, что при увеличении объема заместителя у атома азота увеличивается разворот металлоциклов от $\sim 0^\circ$ для $Cu(L_1)_2$ до $\sim 64^\circ$ для $Cu(L_5)_2$, что объясняется отталкиванием атомов заместителя от атомов второго лиганда. Увеличение объема заместителя также приводит к отталкиванию атомов заместителя от атомов *tert*-бутильной группы собственного ли-

Т а б л и ц а 3

Экспериментальные и расчетные длины связей, Å и углы (град.) комплексов меди(II)

Связь	Cu(L ₁) ₂		Cu(L ₂) ₂		Cu(L ₃) ₂	Cu(L ₄) ₂	Cu(L ₅) ₂
	Эксп.	Расчет	Эксп.	Расчет	Расчет	Расчет	Расчет
Cu—N	1,9099	1,9160	1,976, 1,972	1,9997	1,9744	2,0038	1,9872
Cu—O	1,9072	1,9718	1,901, 1,892	1,9317	1,9437	1,9505	1,9826
N—C _i	0,880*	1,0170*	1,468	1,4533	1,4613	1,4705	1,5048
N—C _α	2,283	1,3120	1,311	1,3166	1,3221	1,3212	1,3313
C _i —N—C _α	115,6*	116,12*	123,6	125,19	126,10	124,88	132,42
N—Cu—O	88,19, 91,81	91,06	87,4—93,1	92,45	95,37	95,76	101,81
Разворот металлоциклов	0	0,34	12,8	26,69	47,85	59,26	63,80

* Для связи N—N и угла N—N—C_α разворот хелатов — угол между прямыми (N—O) и (N'—O') двух хелатов.

ганда, что отражается в удлинении связей N—C_α от 1,3120 до 1,3313 Å и связей N—C_i от 1,4533 до 1,5048 Å. Кроме того, увеличивается как хелатный угол N—Cu—O, так и угол C_i—N—C_α.

Проведенные расчеты показали, что образование хелатов меди(II) с кетоиминами дипивалоилметана, у которых имеются объемные заместители у атома азота вплоть до —C(CH₃)₃, возможно, но увеличение объема заместителя приводит к искажению молекулы в целом (разворот металлоциклов, деформация хелатного узла и увеличение расстояния N—C_i). Все эти изменения можно объяснить отталкиванием заместителя при атоме азота от других атомов при хелатообразовании.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 14-03-00386а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Игуменов И.К., Чумаченко Ю.В., Земсков С.В. Проблемы химии и применения β-дикетонатов металлов / Ред. В.И. Спицин. — М.: Наука, 1982.
2. Разуваев Г.А., Грибов Б.Г., Домрачев Г.А. и др. Металлоорганические соединения в электронике. — М.: Наука, 1972.
3. Сыркин В.Г. CVD-метод. Химическое парофазное осаждение. — М.: Наука, 2000.
4. Стабников П.А., Будушева Л.Г., Алферова Н.И., Смоленцев А.И., Корольков И.А., Первухина Н.В., Байдина И.А. // Журн. структур. химии. — 2012. — 53, № 4. — С. 751 — 757.
5. Stabnikov P.A., Zharkova G.I., Baidina I.A., Tkachev S.V., Krisyuk V.V., Igumenov I.K. // Polyhedron. — 2007. — 26. — P. 4445 — 4450.
6. Руководство по неорганическому синтезу / Под ред. Г. Брауэра. — М.: Мир, 1985. — Т.5.
7. NETZSCH Proteus Thermal Analysis v.4.8.1. — NETZSCH—Gerätebau—Bayern, Germany, 2005.
8. Bruker AXS Inc., APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), and SADABS (Version 2.11). Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA, 2004
9. Sheldrick G.M. SHELX97 Release 97-2, University of Gottingen, Germany, 1998.
10. Allen F.H., Kennard O., Watson D.G. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. — 1987. — N 12. — P. S1 — S19.
11. Zhao Y., Truhlar D.G. // Theor. Chem. Account. — 2008. — 120. — P. 215 — 241.
12. Jaguar, version 7.8. Schrödinger, LLC, New York, NY, 2011.