

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.98:66.095.34:621.793.164:543.442.3:543.573

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА N,N'-(2,2-ДИМЕТИЛПРОПИЛЕН)-БИС(АЦЕТИЛАЦЕТОНИМИНАТО)ПАЛЛАДИЯ(II)

С. А. Черкасов^{1,2}, Е. С. Викулова¹, Н. С. Николаева¹,
А. И. Смоленцев^{1,2}, Н. Б. Морозова¹¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: smolentsev@ngs.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 26 декабря 2016 г.

С доработки — 17 января 2017 г.

Взаимодействием $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$, NaOH и $\text{H}_2\text{acacdmprda}$ ($\text{acacdmprda} = \text{N,N}'$ -(2,2-диметилпропилен)-бис(ацетилацетониминато-)) в ацетонитриле впервые получен комплекс $[\text{Pd}(\text{acacdmprda})]$ (**1**). Соединение охарактеризовано методами элементного анализа и ИК спектроскопии, его строение установлено методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа. Комплекс **1** имеет молекулярное строение, координационное окружение катиона Pd^{2+} представляет собой искаженный квадрат, образованный атомами O и N тетрадатно-координированного лиганда acacdmprda^{2-} . Средние значения длин связей Pd—O и Pd—N равны 1,998(4) и 2,016(4) Å соответственно. Величины хелатных углов N—Pd—O составляют 92,34(10) и 91,73(9)°, угла N—Pd—N — 95,52(10)°. Термические свойства **1** исследованы методом термогравиметрии. Комплекс переходит в газовую фазу количественно в интервале температур 225—325 °С.

DOI: 10.26902/JSC20170727

Ключевые слова: палладий(II), основания Шиффа, МОСVD прекурсор, рентгеноструктурный анализ, термогравиметрия.

Палладиевые комплексы с основаниями Шиффа активно применяют в качестве катализаторов в органическом синтезе: для реакций кросс-сочетаний [1, 2], олигомеризации этилена [3], асимметрического эпоксицирования неактивированных алкенов [4], образования циклических карбонатов из углекислого газа и жидких эпоксидов [5], фотофизические свойства этих соединений представляют интерес для создания органических диодов и оптических сенсоров [6]. Помимо этого, достаточно перспективным направлением является использование комплексов данного типа в качестве прекурсоров для получения функциональных слоев методом химического осаждения из газовой фазы (МОСVD) [7—13]. Поскольку эффективное применение в МОСVD-процессах подразумевает наличие определенных физико-химических свойств, среди которых основными являются стабильность и высокая летучесть, для синтеза таких прекурсоров целесообразно использовать лиганды относительно небольшого размера и молекулярного веса. Таким образом, среди известных комплексов палладия с основаниями Шиффа наиболее предпочтительным для использования в МОСVD является комплекс $[\text{Pd}(\text{acacsen})]$, $\text{acacsen} = \text{N,N}'$ -этилен-бис(ацетилацетониминато-) [14]. На примере соединений Cu(II) и Ni(II) было показано, что увеличение длины дииминового мостика в лиганде и введение в него метильных заместителей приводит к увеличению летучести образующихся комплексов [12, 13]. В настоящей работе представлен синтез комплекса Pd(II) с N,N'-(2,2-диметилпропилен)-

бис(ацетилацетониминатом) (acacdpda) и результаты исследования его кристаллического строения и термических свойств.

Экспериментальная часть. $\text{H}_2\text{acacdpda}$ получали взаимодействием 2,2-диметилпропилендиамин с ацетилацетоном согласно методике [15] (выход 40 %). Синтез комплекса $[\text{Pd}(\text{acacdpda})]$ (**1**) проводили по модифицированной методике [16]: к раствору хлорида палладия (0,333 г, 1,88 ммоль) в ацетонитриле (50 мл) добавляли 20 мл ацетонитрильного раствора $\text{H}_2\text{acacdpda}$ (0,5 г, 1,88 ммоль). Реакционную смесь выдерживали в течение 30 мин, после чего добавляли раствор гидроксида натрия (0,18 г, 2,25 ммоль) в минимальном количестве воды. После 30 мин выдержки целевой продукт высаживали путем добавления 500 мл воды, образующийся осадок желтого цвета отделяли фильтрованием. Продукт очищали методом вакуумной сублимации (температура 160–170 °С, давление $5 \cdot 10^{-2}$ Торр). Выход 79 %. $T_{\text{пл}} = 214$ °С (определена визуальным методом на столике Кофлера).

Элементный анализ выполнен с помощью CHNS-анализатора varioMICROcube с погрешностью 0,5 %. Результаты анализа для $\text{PdN}_2\text{O}_2\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ (**1**) (мас. %): рассчитано N 7,6, C 48,6, H 6,5; найдено N 7,6, C 48,0, H 6,5. ИК спектр (записан на спектрометре Scimitar FTS 2000, таблетка с KBr, cm^{-1}): 449, 469 ($\nu(\text{Pd}-\text{N})$, $\nu(\text{Pd}-\text{O})$), 756, 952, 1013 ($\delta(\text{CCC})$), 1232, 1273 ($\nu(\text{C}=\text{C})$), 1398 ($\nu(\text{C}=\text{C})$), 1456, 1511 ($\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{C}=\text{N})$), 1571 ($\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{C}=\text{N})$), 2916, 2956 ($\nu(\text{C}-\text{H})$).

Термические исследования проведены на термоанализаторе Netzsch TG 209 F1 Iris, открытый тигель Al_2O_3 , скорость нагрева 10 град./мин, масса навески 10 мг, поток He 30,0 мл/мин.

Кристаллы, пригодные для PCA, получены перекристаллизацией **1** из смеси гексана, хлороформа и диэтилового эфира в соотношении 1:1:1. PCA проведен по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенном двухкоординатным CCD детектором, при температуре 296 К с использованием излучения MoK_α ($\lambda = 0,71073$ Å) и графитового монохроматора. Интенсивности отражений измерены методом φ - и ω -сканирования узких ($0,5^\circ$) фреймов. Поглощение учтено эмпирически, исходя из интенсивностей эквивалентных рефлексов, с помощью программы SADABS [17]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном для всех неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXTL [17]. Атомы водорода локализованы геометрически и уточнены в модели "наездника". Кристаллографические данные: брутто-формула $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\text{Pd}$, $M = 370,76$, моноклиная сингония, пр. гр. $P2_1/c$, $a = 11,0480(8)$, $b = 12,5286(10)$, $c = 12,0193(6)$ Å, $\beta = 104,002(3)^\circ$, $V = 1614,2(2)$ Å³, $Z = 4$, $d_{\text{расч}} = 1,526$ г/см³, $\mu = 1,153$ мм⁻¹. Размеры кристалла: $0,30 \times 0,15 \times 0,02$ мм. Всего измерено 9995 отражений ($\theta_{\text{max}} = 27,57^\circ$), из которых 3709 независимых ($R_{\text{int}} = 0,0389$) и 2878 наблюдаемых ($I > 2\sigma(I)$). Окончательные значения R -факторов составили: $R_1 = 0,0352$, $wR_2 = 0,0815$ для 2878 наблюдаемых рефлексов и $R_1 = 0,0510$, $wR_2 = 0,0864$ для всех 3709 независимых рефлексов. Значение S -фактора по F^2 составило 0,977. Координаты атомов и параметры тепловых атомных смещений депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 1521129, http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Результаты и их обсуждение. Соединение **1** имеет молекулярную структуру, образованную комплексными молекулами $[\text{Pd}(\text{acacdpda})]$ (рис. 1). Координационное окружение катиона Pd^{2+} — искаженное плоско-квадратное, образовано двумя атомами O карбонильных групп и двумя атомами N иминогрупп тетрадентатного лиганда acacdpda^{2-} . Длины связей Pd—O и Pd—N имеют типичные значения: соответствующие средние величины составляют 1,998(4) и 2,016(4) Å. Величины хелатных углов N—Pd—O составляют 92,34(10) и 91,73(9)°, угла N—Pd—N — 95,52(10)°. Вследствие тетрадентатного характера координации лиганда acacdpda^{2-} молекула $[\text{Pd}(\text{acacdpda})]$ содержит три шестичленных металлоцикла: два (PdOCCCN) и один (PdNCCCN). Оба металлоцикла (PdOCCCN) характеризуются заметным отклонением от планарности — углы перегиба по линиям O(1)N(1) и O(2)N(2) составляют 14,5 и 20,9° соответственно. Металлоцикл (PdNCCCN) характеризуется отсутствием сопряженных связей; углы перегиба по линиям C(6)C(10) и N(1)N(2) равны 68,1 и 15,0°, а его строение напоминает конформацию ванна. Основным отличием строения соединения **1** от аналогичных ком-

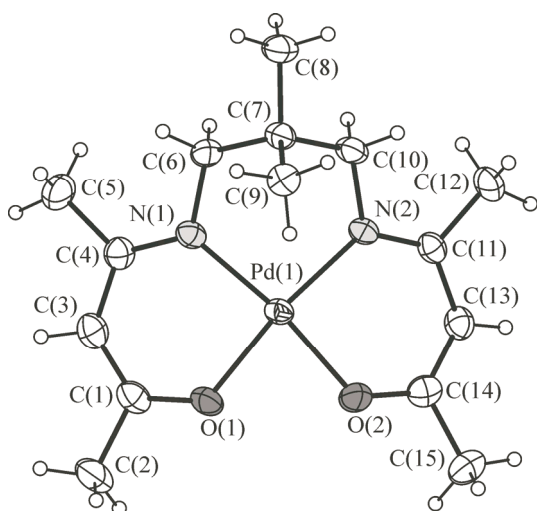


Рис. 1. Структура молекулы [Pd(acacdmpda)] (эллипсоиды 30%-й вероятности)

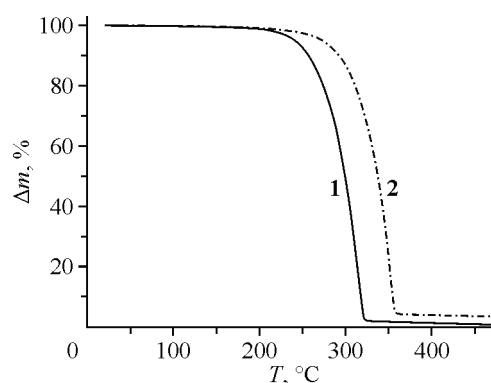


Рис. 2. Кривые потери массы для [Pd(acacdmpda)] (1) и [Pd(acacen)] (2)

плексов меди(II) [12] и никеля(II) [13] является значительно менее выраженное искажение плоско-квадратного окружения катиона Pd^{2+} . Так, угол между плоскостями $\text{N}(1)\text{Pd}(1)\text{O}(1)$ и $\text{N}(2)\text{Pd}(1)\text{O}(2)$ в соединении **1** составляет $2,7^\circ$, тогда как в комплексах меди(II) и никеля(II) подобные углы значительно больше — $37,4$ и $14,3^\circ$ соответственно. Такое искажение координационного окружения катионов Cu^{2+} и Ni^{2+} находит отражение в структуре металлоциклов (MNCNCN), которые в данных соединениях принимают конформацию, наиболее точно характеризующую как *твист*.

Как и в случае соединений-аналогов, в структуре **1** отсутствуют значительные межмолекулярные взаимодействия. Тем не менее достаточно вероятными являются слабые водородные связи $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ (расстояния $\text{C}\cdots\text{O} \sim 3,5 \text{ \AA}$) между метиленовыми атомами Н и карбонильными атомами О соседних молекул, которые приводят к образованию цепочек в направлении оси *c*.

Термические свойства **1** и родственного соединения [Pd(acacen)] **2** (комплекс **2** синтезирован по аналогичной методике, выход 64 %) исследованы методом термогравиметрии (рис. 2). Оба соединения переходят в газовую фазу практически количественно (потеря массы **1** — 98,0 %, **2** — 95,6 %), при этом комплекс **1** характеризуется большей летучестью: $T_{50\%}$ потери массы **1** (300°C) < **2** (337°C). Полученные данные позволяют рассматривать комплекс **1** в качестве более перспективного прекурсора для использования в MOCVD процессах получения функциональных слоев на основе палладия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 15-13-10014).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Phan N.T.S., Brown D.H., Adams H., Spey S.E., Styring P. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 2004. – 9. – P. 1348.
2. Liu P., Feng X.J., He R. // Tetrahedron. – 2010. – 66, N 3. – P. 631.
3. Akbari A., Ahmadi M., Takjoo R., Heinemann F.W. // J. Coord. Chem. – 2013. – 66, N 11. – P. 1866.
4. Zhou X.G., Huang J.S., Yu X.Q., Zhou Z.Y., Che C.M. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 2000. – 7. – P. 1075.
5. Ulusoy M., Birel Ö., Şahin O., Büyükgüngör O., Cetinkaya B. // Polyhedron. – 2012. – 38, N 1. – P. 141.
6. Borisov S.M., Saf R., Fischer R., Klimant I. // Inorg. Chem. – 2012. – 52, N 3. – P. 1206.
7. Fritsch E., Mächler E., Arrouy F., Berke H., Povey I., Willmott P.R., Locquet J.P. // J. Vac. Sci. Technol., A. – 1996. – 14, N 6. – P. 3208.
8. Belot J.A., McNeely R.J., Wang A., Reedy C.J., Marks T.J., Yap G.P.A., Rheingold A.L. // J. Mater. Res. – 1999. – 14, N 01. – P. 12.

9. *Jeseentharani V., Selvakumar J., Varghese B., Dayalan A., Nagaraja K.S.* // *Adv. Mater.* – 2013. – **4**, N 5. – P. 643.
10. *Sravanthi P., Chandrakala C., Bharath S.R., Johnson M.G., Arokiasamy S., Nagaraja K.S., Jeyaraj B.* // *Polyhedron.* – 2016. – **110**. – P. 291.
11. *Arockiasamy S., Manoj K., Bhadbhade M.M., Mallika C., Nagaraja K.S.* // *Inorg. Chim. Acta.* – 2010. – **363**, N 10. – P. 2243.
12. *Доровских С.П., Куратьева Н.В., Ткачев С.В., Трубин С.В., Стабников П.А., Морозова Н.Б.* // *Журн. структур. химии.* – 2014. – **55**, № 6. – С. 1124.
13. *Dorovskikh S.I., Alexeyev A.V., Kuratieva N.V., Basova T.V., Kiselev V.G., Sheludyakova L.A., Shubin Y.V., Morozova N.B., Igumenov I.K.* // *J. Organomet. Chem.* – 2013. – **741**. – P. 122.
14. *Morgan G.T., Smith J.D.M.* // *J. Chem. Soc.* – 1926. – **129**. – P. 912.
15. *McCarthy P.J., Hovey R.J., Ueno K., Martell A.E.* // *J. Am. Chem. Soc.* – 1955. – **77**. – P. 5820.
16. *Крисюк В., Тургамбаева А., Игуменов И.* Пат. РФ 2513021 С1. – 2012. (*Krisyuk V., Turgambaeva A., Igumenov I.* RU Pat. 2513021 C1. – 2012.)
17. *Bruker AXS Inc.* (2004). APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), SADABS (Version 2.11), SHELXTL (Version 6.12). Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA.