

УДК 546.98:546.562:543.442.3:543.57

**СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ Cu(II) И Pd(II)
С 2-(2,2-ДИМЕТИЛГИДРАЗОНО)ПЕНТАНОНОМ-4)****Н.В. Куратьева^{1,2}, Е.С. Викулова¹, А.Д. Шушанян^{1,2}, Н.С. Николаева¹,
С.И. Доровских^{1,2}, Н.С. Михалёва¹, Н.Б. Морозова¹**¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
E-mail: nikolaeva@niic.nsc.ru²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 28 декабря 2016 г.

Впервые синтезированы комплексы палладия(II) и меди(II) с 2-(2,2-диметилгидразоно)пентаноном-4. Соединения охарактеризованы методами ИК и ЯМР спектроскопии, элементного и рентгеноструктурного анализа. Комплекс палладия кристаллизуется в пр. гр. $I4_1/a$, комплекс меди — в пр. гр. $P\bar{1}$. Оба соединения имеют молекулярную структуру, геометрия хелатного узла палладия искаженно-квадратная, меди — искаженно-тетраэдрическая. Средние длины связей M—O и M—N для M = Pd равны 1,9808(15) и 2,0427(17) Å соответственно, для M = Cu — 1,915(8) и 1,97(1) Å. Величины хелатных углов O—M—N в случае M = Pd составляют 88,32(7)—91,67(7)°, M = Cu — 93,37(4)—99,02(5)°.

DOI: 10.15372/JSC20170521

Ключевые слова: палладий(II), медь(II), β-кетоиминат, рентгеноструктурный анализ.**ВВЕДЕНИЕ**

Биметаллические Pd—Cu покрытия активно используются в качестве контактных материалов, катализаторов и являются одними из наиболее перспективных функциональных слоев мембран для очистки водорода и т.д. [1—3]. Химическое осаждение из газовой фазы с использованием летучих комплексов металлов с органическими лигандами (MOCVD) является одним из методов, который применяют для получения композиционных слоев Pd—Cu на различных носителях [4, 5]. Для формирования биметаллических покрытий в одном эксперименте (при соосаждении) прекурсоры для MOCVD должны не только удовлетворять стандартным требованиям [6], но и иметь совместимые термохимические характеристики, в частности, пересекающиеся интервалы температур разложения паров на нагретой поверхности. Таким образом, для выбора комбинаций прекурсоров при реализации управляемых MOCVD процессов получения биметаллических слоев в различных областях температур осаждения необходимо расширение ряда летучих комплексов палладия и меди. Также следует отметить, что в настоящее время в качестве прекурсоров палладия и меди наиболее часто используют комплексы с фторированными лигандами, что обусловлено их высокой летучестью [6—8]. Однако в процессе термодеструкции паров таких прекурсоров возможно образование агрессивных фторсодержащих продуктов [9, 10].

Таким образом, актуальным является создание новых летучих соединений рассматриваемых металлов, не имеющих в составе галогенов. Один из возможных подходов к решению данной задачи может быть реализован на базе β -иминокетонатных лигандов путем введения при атоме азота диметиламино-группы для разрыхления упаковки и снижения энергии кристаллической решетки [11].

С учетом вышесказанного, настоящая работа посвящена синтезу и исследованию строения новых комплексов палладия(II) и меди(II) с β -иминокетоном предложенного типа — 2-(2,2-диметилгидразино)пентаном-4 (Hdmha).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Элементный CHN анализ проводили на приборе Carlo-Erba 1108 (ошибка определения не более 0,5 %). ИК спектры образцов (таблетки с KBr) снимали на спектрометре Scimitar FTS 2000 в области 375—4000 cm^{-1} . Спектры ^1H ЯМР регистрировали на Bruker Avance-500 (рабочая частота 500 МГц) для растворов индивидуальных соединений в CDCl_3 . В качестве внутреннего стандарта использовали гексаметилдисилоксан (0,04 м.д. от ТМС).

Hdmha синтезировали взаимодействием ацетилацетона с диметилгидразином в мольном соотношении 1:1 по модифицированной методике [12] и очищали перегонкой (фракция при $T = 193\text{—}198$ °С, выход 80—85 %). ИК спектр (ν , cm^{-1}): 3460, 3220, 2990, 2960, 2860, 2820, 2780, 1610, 1570, 1510, 1430, 750. ^1H ЯМР: $\delta = 1,80$ с (3H, CH_3), $\delta = 1,83$ с (3H, CH_3), $\delta = 2,35$ с (6H, N(CH_3)), $\delta = 4,67$ с (1H, CH), $\delta = 10,93$ с (1H, NH).

Комплекс $\text{Pd}(\text{dmha})_2$ (**1**) получали согласно методике [13]: PdCl_2 (0,30 г, 1,69 ммоль) растворяли в 30 мл ацетонитрила, затем добавляли раствор Hdmha (0,55 г, 3,87 ммоль) в 10 мл ацетонитрила. Далее в реакционную смесь вносили навеску KOH (0,2 г, 3,56 ммоль), растворенную в минимальном количестве воды. Через 10 мин целевой продукт высаживали водой (500 мл). Образовавшийся осадок отделяли фильтрованием, сушили на воздухе, очищали вакуумной сублимацией ($T = 100$ °С, $P = 2 \cdot 10^{-2}$ Торр). Выход 50 %. Элементный анализ (мас.%) для $\text{PdC}_{14}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2$ (**1**): вычислено N 14,4, C 43,3, H 7,9, найдено N 13,8, C 41,5, H 6,8. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 3100, 3060, 2930, 2890, 2780, 1570, 1510, 1455, 1400, 760. ^1H ЯМР: $\delta = 1,82$ (6H, 2CH_3), $\delta = 2,00$ (6H, 2CH_3), $\delta = 2,78$ (12H, 4CH_3 , $2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), $\delta = 4,65$ (2H, 2CH).

Комплекс $\text{Cu}(\text{dmha})_2$ (**2**) синтезировали по методике [14]: смешивали водные растворы $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1,296 г, 7,73 ммоль) и NaOH (0,155 г, 3,87 ммоль), полученный осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$ отделяли фильтрованием, промывали ацетоном и добавляли к раствору Hdmha (1,00 г, 7,03 ммоль) в изопропанол (20 мл). После испарения спирта целевой продукт экстрагировали хлороформом и очищали вакуумной сублимацией ($T = 90$ °С, $P = 2 \cdot 10^{-2}$ Торр). Выход 65 %. Элементный анализ (мас.%) для $\text{CuC}_{14}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2$ (**2**) вычислено N 16,2, C 48,5, H 7,5, найдено N 16,0, C 48,4, H 7,6. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 3430, 2980, 2945, 2860, 2780, 1575, 1500, 1460, 1400, 750.

Кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа (РСА), получали при медленном испарении растворов **1** и **2** в гексане. РСА проводили по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker APEX DUO (двухкоординатный CCD детектор, $T = 150(2)$ К, MoK_α -излучение, $\lambda = 0,71073$ Å, графитовый монохроматор). Поглощение учтено эмпирически, исходя из интенсивностей эквивалентных рефлексов, с помощью программы SADABS [15]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропном для всех неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXTL [15]. Атомы водорода локализованы геометрически и уточнены в модели наездника.

Кристаллографические данные для комплекса (**1**): брутто-формула $\text{PdC}_{14}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2$, $M = 388,79$, тетрагональная сингония, пр. гр. $I4_1/a$, $a = 18,4603(6)$, $c = 10,0181(3)$ Å, $V = 3414,00(19)$ Å³, $Z = 8$, $d_{\text{выч}} = 1,513$ г/см³, $\mu = 1,097$ мм⁻¹. Размеры кристалла: 0,22×0,20×0,15 мм. Всего измерено 14995 отражений (θ от 2,21 до 28,33°), из которых 2120 независимых и 1883 наблюдаемых ($I \geq 2\sigma(I)$), $R_1 = 0,0246$, $wR_2 = 0,0629$.

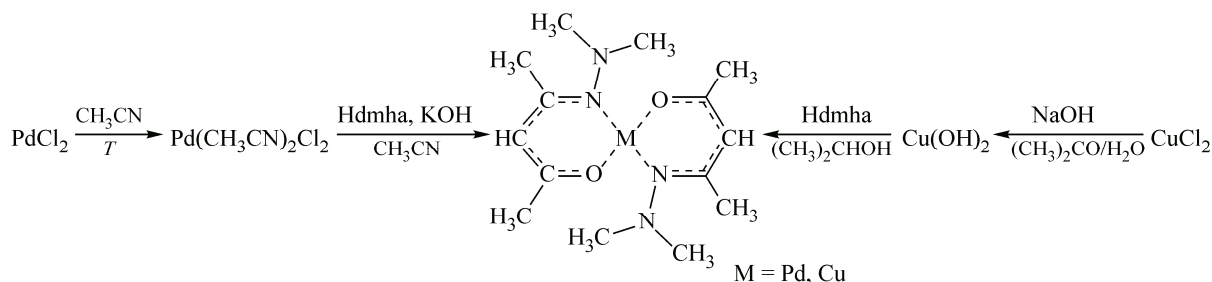
Для комплекса (**2**): брутто-формула $\text{CuC}_{14}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2$, $M = 345,93$, триклинная сингония, пр. гр. $P\bar{1}$, $a = 10,8311(4)$, $b = 11,0271(3)$, $c = 16,4623(5)$ Å, $\alpha = 86,234(1)$, $\beta = 84,481(1)$, $\gamma = 61,481(1)^\circ$,

$V = 1719,21(9) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 1,336 \text{ г/см}^3$, $\mu = 1,280 \text{ мм}^{-1}$. Размеры кристалла: $0,40 \times 0,36 \times 0,10 \text{ мм}$. Всего измерено 16714 отражений (θ от $2,40$ до $28,38^\circ$), из которых 8557 независимых и 7358 наблюдаемых ($I \geq 2\sigma(I)$), $R_1 = 0,0266$, $wR_2 = 0,0692$.

CIF-файлы, содержащие полную информацию по исследованным структурам, депонированы в CCDC под номерами 1524700 и 1524701 (www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез комплексов **1** и **2** проводили по представленной схеме:



Комплекс **1** получали взаимодействием $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$, генерируемого *in situ* при растворении PdCl_2 в ацетонитриле, с Hdmha в присутствии KOH , соединение **2** — взаимодействием раствора Hdmha в изопропанолe с 10%-ым избытком свежесозданного $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Синтезированные вещества представляют собой порошки желтого (**1**) или темно-фиолетового цвета (**2**), причем комплекс **2** нестабилен при хранении на воздухе.

Для обоих комплексов характерно образование островных молекулярных кристаллических структур. Соединение **1** кристаллизуется в высокосимметричной пространственной группе $I4_1/a$, так что в независимой части структуры находится половина молекулы, а атом палладия занимает позицию в системе центров инверсии. Для соединения **2** в независимой части ячейки присутствуют две молекулы комплекса. Некоторые геометрические параметры молекул приведены в таблице. Молекулы комплексов **1** и **2** имеют схожее строение (рис. 1, 2). Координационное окружение атомов металла сформировано атомами кислорода и азота двух лигандов dmha^- , развернутых заместителями в *транс*-положение и координированных бидентатно-циклическим способом. При этом атом Pd в комплексе **1** имеет близкое к квадратному координационное

Основные межатомные расстояния (Å) и углы (град.) комплексов **1** и **2**

Комплекс	1	2	Комплекс	1	2
Длина связи, d					
M—O	1,9808(15)	1,9082(10)—1,9168(10) 1,915(8)*	N'—N	1,460(2)	1,4408(16)—1,4468(16) 1,443(5)*
M—N	2,0427(17)	1,9559(11)—1,9750(12) 1,97(1)*	N—C $_{\alpha}'$	1,313(3)	1,3097(18)—1,3156(18) 1,314(5)*
O—C $_{\alpha}$	1,286(3)	1,2808(19)—1,2908(17) 1,287(9)*	C $_{\alpha}$ —C $_{\gamma}$	1,413(3)	1,420(2)—1,426(2) 1,423(3)*
N'—C	1,460(3)—1,476(4) 1,468(4)*	1,453(2)—1,4723(18) 1,46(2)*	C $_{\gamma}$ —C $_{\alpha}'$	1,372(3)	1,369(2)—1,383(2)
Угол, ω					
O—M—O	180,00	138,93(5)—141,77(5) 140(2)*	N—M—N	180,00	144,88(5)—152,46(5) 149(3)*
O—M—N	88,32(7)—91,67(7) 90(2)*	93,37(4)—99,02(5) 95(3)*			

* Среднее значение.

Рис. 1. Структура молекулярного комплекса $\text{Pd}(\text{dmha})_2$ с нумерацией независимой части. Эллипсоиды тепловых смещений показаны с 50%-ой вероятностью

окружение, а оба атома Cu в соединении **2** — деформированную координационную сферу, причем угол между плоскостями двух хелатных циклов является промежуточным между квадратной и тетраэдрической координацией ($46,3$ и $52,9^\circ$). Металлоциклы в комплексе **1** плоские, в молекулах **2** — близки к плоским (углы перегиба по линии N...O варьируются в пределах $2,8$ — $18,7^\circ$). При этом в структуре **2** для молекулы с большим разворотом координационных хелатных циклов наблюдается уплощение металлоциклов: $2,8$ и $8,2^\circ$ против $14,0$ и $18,7^\circ$.

В кристаллической упаковке **1** плоскости координационных квадратов взаимно перпендикулярны для ближайших соседей. В целом, упаковка молекул **1** соответствует двухслойной гексагональной укладке шаров в семействе плоскостей $(0\ 1\ 1)$ с частичными (1 из 6) вакансиями в ПШУ и частичным заполнением октаэдрических пустот молекулами комплекса, что раздвигает и деформирует слои упаковки. В случае соединения **2** наблюдается цепочно-зигзагообразное упорядочение комплексных молекул в направлении b . Кратчайшее расстояние между атомами металла в структуре **1** равно $6,991(1)$, **2** — $6,331(1)$ Å.

Сравнение строения **1**, **2** с комплексами рассматриваемых металлов с 4-(N-метилимино)пентандионом-2 $\text{M}(\text{Mei-асас})_2$ ($\text{M} = \text{Pd}$ **3** [16], Cu **4** [14]) позволяет заключить, что в случае соединений меди(II) замена метильного заместителя при атоме азота в лиганде на объемную диметиламино-группу приводит к увеличению различий в длинах связей Cu—O и Cu—N ($0,035$ в **2** и $0,052$ Å в **4**), большому искажению координационного полиэдра и к большей деформации

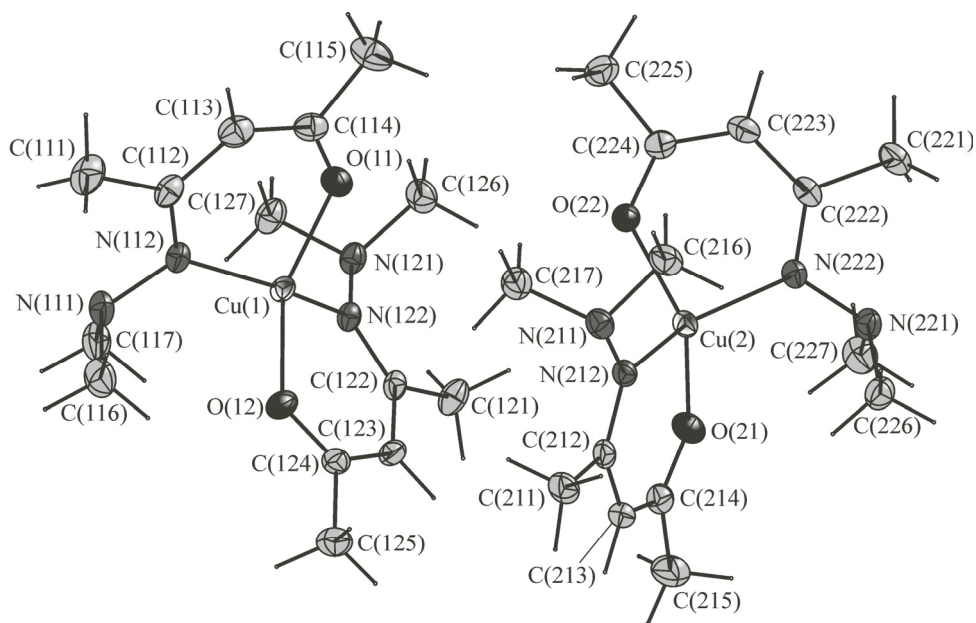
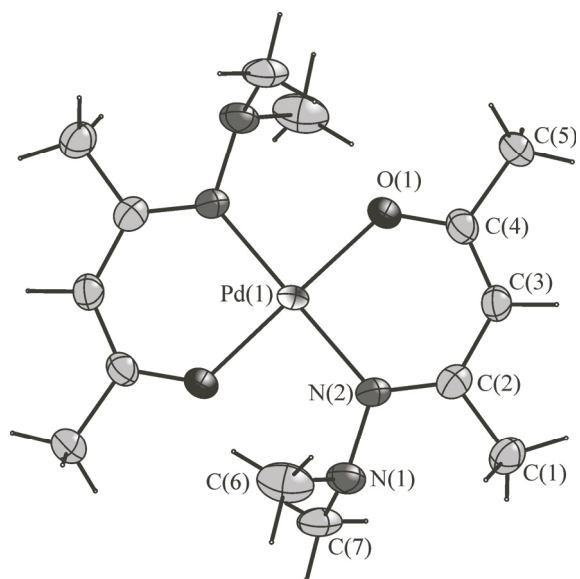


Рис. 2. Структура молекулярного комплекса $\text{Cu}(\text{dmha})_2$ с нумерацией независимой части. Эллипсоиды тепловых смещений показаны с 50%-ой вероятностью

хелатных металлоциклов. Напротив, для комплексов палладия (соединения **1** и **3**) различия в строении координационного узла несущественны. Вместе с тем в обоих случаях рассматриваемая модификация лиганда приводит к принципиальному изменению кристаллической упаковки. Так, упаковка молекул **3** и **4** отвечает искаженной двойной гексагональной ПШУ, причем для **3** плоскость молекулы совпадает с плоскостью слоя. В случае комплексов палладия также следует отметить уменьшение вычисленной плотности соединения **1** при его большей молекулярной массе.

Таким образом, определены структурные характеристики комплексов палладия(II) и меди(II) с 4-(N,N-диметилгидразино)пентандионом-2; показано, что введение объемной диметиламиногруппы при атоме азота приводит к разрыхлению кристаллической упаковки. Сублимационные характеристики соединений указывают на возможность их использования в МОСVD процессах.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Electrical contacts: principles and applications.* / Ed. P.G. Slade. – CRC Press, 2003.
2. *Ockwig N.W., Nenoff T.M.* // Chem. Rev. – 2007. – **107**, N 10. – P. 4078.
3. *Saracco G., Specchia V.* // Catal. Rev. Sci. – 1994. – **36**. – P. 305.
4. *Jun C.S., Lee K.H.* // J. Membr. Sci. – 2000. – **176**. – P. 121.
5. *Itoh N., Akiha T., Sato T.* // Catal. Today. – 2005. – **104**. – P. 231.
6. *Igumenov I.K., Basova T.V., Belosludov V.R.* Volatile precursors for films deposition: vapor pressure, structure and thermodynamics. In application of thermodynamics to biological and material science / T. Mizutani (ed.) – Rijeka: InTech, 2011. – P. 521 – 546.
7. *Garcia J.R., Goto T.* // Mater. Trans. – 2003. – **44**, N 9. – P. 1717.
8. *Mishra S., Daniele S.* // Chem. Rev. – 2015. – **115**, N 16. – P. 8379.
9. *Semyannikov P.P., Grankin V.M., Igumenov I.K., Bykov A.F.* // J. Phys. IV. – 1995. – **5**. – P. C5-205.
10. *Turgambaeva A., Bykov A.F., Igumenov I.K.* // J. Phys. IV. – 1995. – **5**. – P. C5-221.
11. *Liu Y.-H., Cheng Yi-Ch., Tung Y.-L.* // J. Mater. Chem. – 2003. – **13**. – P. 135.
12. *Домнин Н.А., Якимович С.И.* // Журн. орган. химии. – 1965. – **1**, № 4. – С. 658.
13. *Крисяк В.В., Тургамбаева А.Е., Игуменов И.К.* Патент № 2513021 С1. – Опубл. 20.04.2012.
14. *Байдина И.А., Стабников П.А., Васильев А.Д., Громилов С.А., Игуменов И.К.* // Журн. структур. химии. – 2004. – **45**, № 4. – С. 704.
15. *Bruker AXS Inc.* (2004). APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), SADABS (Version 2.11), SHELXTL (Version 6.12). Madison, Wisconsin, USA.
16. *Zharkova G.I., Stabnikov P.A., Baidina I.A., Smolentsev A.I., Tkachev S.V.* // Polyhedron. – 2009. – **28**, N 12. – P. 2307.