

УДК 548.737:541.49

Посвящается юбилею академика Ф.А. Кузнецова

**КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ  
1,1,1-ТРИФТОР-4-ГИДРОКСИ-4-ФЕНИЛ-БУТ-3-ЕН-2-ОНА,  
2,2,6,6-ТЕТРАМЕТИЛ-3-ГИДРОКСИ-ГЕПТ-3-ЕН-5-ОНА,  
2,2,6,6-ТЕТРАМЕТИЛ-3-МЕТИЛАМИНО-ГЕПТ-3-ЕН-5-ОНА  
И ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБНОСТИ ЭТИХ ЛИГАНДОВ  
К КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЮ С МЕТАЛЛАМИ**

**П.А. Стабников, Л.Г. Булушева, Н.И. Алферова, А.И. Смоленцев, И.А. Корольков,  
Н.В. Первухина, И.А. Байдина**

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, e-mail: stabnik@niic.nsc.ru

Статья поступила 12 июля 2010 г.

С доработки — 30 ноября 2011 г.

Определены кристаллические структуры (дифрактометр Bruker Nonius X8 Apex с 4К ССД детектором,  $\lambda\text{MoK}_{\alpha}$ , графитовый монохроматор,  $T$  150 К и 293 К) двух  $\beta$ -дикетон-ов:  $\text{F}_3\text{CC}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph}$  (**1**) (пр. гр.  $P2_1/c$ ,  $a = 7,0713(3)$ ,  $b = 11,5190(6)$ ,  $c = 11,3602(6)$  Å,  $\beta = 99,405(2)^\circ$ ,  $V = 912,90(8)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ),  $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$  (**2**) (пр. гр.  $Pbca$ ,  $a = 11,5536(8)$ ,  $b = 11,5796(10)$ ,  $c = 17,2523(13)$  Å,  $V = 2308,1(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ) и кетоимина  $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{NCH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$  (**3**) (пр. гр.  $I4_1/a$ ,  $a = 18,7687(6)$ ,  $b = 18,7687(6)$ ,  $c = 14,5182(6)$  Å,  $V = 5114,2(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 16$ ). Все структуры молекулярного типа, построенные из изолированных молекул, объединенных ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. Проведены расчеты энергии замещения атома водорода в свободных лигандах на атом Na квантово-химическим гибридным методом V3LYP. Успешный синтез хелатов Na(I) с лигандами **1**, **2** и безрезультатные попытки синтеза комплекса с лигандом **3** согласуются с результатами расчетов. Геометрическим моделированием комплекса меди(II) с лигандом **3** установлено перекрывание  $\text{CH}_3$ -групп, затрудняющее хелатообразование.

**Ключевые слова:**  $\beta$ -дикетоны, кристаллическая структура, упаковка молекул, хелатообразование.

Комплексы металлов с  $\beta$ -дикетонами и их азотзамещенными аналогами обладают летучестью, т.е. способностью переходить в газовую фазу без разрушения молекул при небольшом нагревании. Благодаря этому свойству  $\beta$ -дикетонаты металлов широко используются для получения металлических и оксидных покрытий (метод МО CVD [1, 2]). Практическое применение способствовало всестороннему исследованию данных комплексов металлов, в том числе и строению их кристаллов, что отражено в КБСД (Cambridge Crystallographic Data Centre). Однако, если комплексы металлов в КБСД представлены широко, то строение исходных лигандов изучено в меньшей степени. Данные о строении лигандов необходимы как для понимания химических превращений, происходящих при комплексообразовании, так и процессов разрушения молекул при термической деструкции соединений. Структуры некоторых  $\beta$ -дикетон-ов, найденные в КБСД, приведены в табл. 1 [3–7]. Структурные исследования 1,1,1-трифтор-4-гидрокси-4-фенил-бут-3-ен-2-она (**Hbtf**, **1**), 2,2,6,6-тетраметил-3-гидрокси-гепт-3-ен-5-она (**Hdpm**, **2**) и 2,2,6,6-тетраметил-3-метиламино-гепт-3-ен-5-она (**Hmi-dpm**, **3**) отсутствуют. Настоящая ра-

Структурные данные для исследованных  $\beta$ -дикетонатов

| Лиганд и ссылка                  | Код в КБСД | Год  | Пр. гр., $Z$ | $a$    | $b, \beta$     | $c$    | $R$  | $T, K$ |
|----------------------------------|------------|------|--------------|--------|----------------|--------|------|--------|
| Наа [ 3 ]                        | LIWPIQ     | 1998 | $Pnma, 4$    | 8,396  | 15,984         | 4,066  | 4,81 | 110    |
|                                  | LOWPIQ01   | 1998 | $Pnma, 4$    | 8,463  | 16,031         | 4,146  | 6,45 | 210    |
| $[Bi(dpm)_3]_2 \cdot Hdpm$ [ 4 ] | YIJYEV     | 1993 | $C2/c, 8$    | 43,396 | 20,455, 104,27 | 18,499 | 3,85 | 207    |
| NC-dpm [ 5 ]                     | НАКТИХ     | 2004 | $P2_1/c, 4$  | 9,957  | 20,405, 91,30  | 5,980  | 5,3  | 100    |
| I-dpm [ 6 ]                      | KUGPUX     | 1992 | $P2_1/c, 4$  | 9,188  | 14,229, 104,74 | 10,628 | 3,9  | 250    |
| Hdbm [ 7 ]                       | DBEZLM05   | 1997 | $Pbca, 8$    | 8,749  | 10,840         | 24,427 | 6,49 | 283    |

бота посвящена исследованию строения кристаллов, квантово-химическим расчетам и моделированию хелатообразования этих лигандов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Лиганды Hbtf и Hdpm были приобретены в фирмах "Мерск" и "Дальсиб". Синтез Hmi-dpm проводили аминированием Hdpm газообразным  $NH_2CH_3$  в присутствии  $TiCl_4$ , так же, как это описано для синтеза 2,2,6,6-тетраметил-3-амино-3-гептен-5-она (**Hi-dpm**, **4**) в работе [ 8 ]. Hmi-dpm — белый порошок, не растворимый в воде и растворимый в органических растворителях. Температуры плавления лигандов ( $^{\circ}C$ ), установленные на столике Бозтиуса: **1** — 148, **2** — 19, **3** — 40. Результаты элементного анализа на C, H, N, F получены на Carlo-Erba 1106 (Italy). Для **1** найдено, %: C 55,5, H 3,2, F 26,4. Для  $C_7H_7O_2F_3$  рассчитано, %: C 55,6, H 3,3, F 26,4. Для **2** найдено, %: C 71,8, H 10,8. Для  $C_{11}H_{20}O_2$  рассчитано, %: C 71,7, H 10,9. Для **3** найдено, %: C 73,2, H 11,6, N 7,2. Для  $C_{12}H_{23}ON$  рассчитано, %: C 73,0, H 11,8, N 7,1.

**ИК спектры образцов** снимали на Фурье-спектрофотометре SCIMITAR FTS 2000 в области  $375-4000\text{ см}^{-1}$ . Образцы готовили в виде таблеток с KBr. Результаты приведены на рис. 1. Некоторые частоты колебаний для этих лигандов следующие:

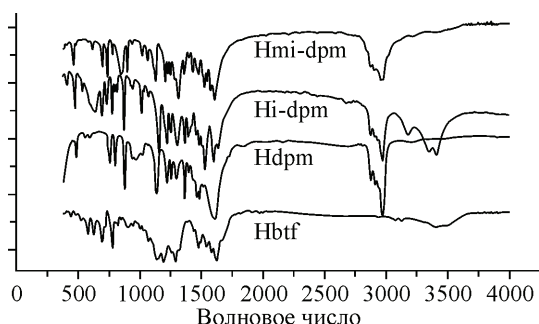
**1** ( $\text{см}^{-1}$ )  $\nu_{O-H}$  3493, 3400;  $\nu_{C-H}$  3122, 3078;  $\nu_{C=O}$  1617, 1580;  $\nu_{C-F}$  1312, 1289, 1255;  $\delta_{C-F}$  773, 900.

**2** ( $\text{см}^{-1}$ )  $\nu_{O-H}$  3445;  $\nu_{C-H}$  2967, 2902, 2872;  $\nu_{C=O}$  1605.

**3** ( $\text{см}^{-1}$ )  $\nu_{O-H}$  3406;  $\nu_{N-H}$  3210;  $\nu_{C-H}$  2964, 2901, 2875;  $\nu_{C=O}$  1604, 1572;  $\delta_{N-H}$  1524;  $\nu_{C-N}$  1203.

**4** ( $\text{см}^{-1}$ )  $\nu_{N-H}$  3406, 3347, 3175;  $\nu_{C-H}$  2967, 2907, 2868;  $\nu_{C=O}$  1633, 1596;  $\delta_{N-H}$  1525;  $\nu_{C-N}$  1216.

**Взаимодействие лигандов с металлическим натрием.** Эксперименты проводили в сухом диоксанае. В четыре пробирки поместили по 0,013 г Na, прилили по ~5 мл диоксана и добавили ~ по 0,2 г Hbtf, Hdpm, Hi-dpm и Hmi-dpm (лиганды взяты с двойным избытком). При комнатной температуре выделение водорода отмечено в пробирке с Hbtf. При нагревании пробирок до



40  $^{\circ}C$  выделение водорода стало заметно и в пробирке с Hdpm. При нагревании до 80  $^{\circ}C$  в этих пробирках реакция растворения Na усилилась, и стало заметно взаимодействие Na с Hi-dpm. При этой температуре Na с Hmi-dpm не реагировал. При нагревании последней пробирки до кипения диоксана (~101  $^{\circ}C$ ) выделения водорода не наблюдали. После нагревания пробирок при 80  $^{\circ}C$  в течение 1 ч их

Рис. 1. ИК спектры исследуемых лигандов

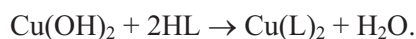
Т а б л и ц а 2

Кристаллографические данные и условия дифракционного эксперимента для соединений **1**, **2** и **3**

|  | <b>1</b>  | <b>2</b>  | <b>3</b>  |
|--|---|---|---|
| Соединение   |   |   |   |
| Формула  | C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> F <sub>3</sub> O <sub>2</sub>    | C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>                  | C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> ON                              |
| Молекулярный вес   | 216,2   | 184,3   | 197,3   |
| Температура, К   | 150(2)  | 150(2)  | 293(2)  |
| Длина волны, Å   | 0,71073   | 0,71073   | 0,71073   |
| Сингония   | Моноклинная   | Ромбическая   | Тетрагональная  |
| Простр. группа   | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>                              | <i>Pbca</i>   | <i>I</i> 4 <sub>1</sub> / <i>a</i>                              |
| Параметры ячейки<br><i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å; β, град. | 7,0713(3), 11,5190(6),<br>11,3602(6); 99,405(2)                 | 11,5536(8), 11,5796(10),<br>17,2523(13)                         | 18,7687(6), 18,7687(6),<br>14,5182(6)                           |
| <i>V</i> , Å <sup>3</sup>  | 912,90(8)   | 2308,1(3)   | 5114,2(3)   |
| <i>Z</i>   | 4   | 8   | 16  |
| <i>d</i> <sub>выч.</sub> , г/см <sup>3</sup>                     | 1,573   | 1,061   | 1,025   |
| μ, мм <sup>-1</sup>  | 0,148   | 0,071   | 0,064   |
| Размер кристалла, мм   | 0,22×0,12×0,06  | 0,34×0,28×0,22  | 0,24×0,20×0,22  |
| Область съемки θ, град.  | 2,54—27,57  | 2,36—26,40  | 3,07—27,11  |
| <i>I</i> <sub>hkl</sub> измеренных                               | 6908  | 15358   | 18850   |
| <i>I</i> <sub>hkl</sub> > 2σ <sub><i>I</i></sub>                 | 2103 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0191]                        | 2362 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0257]                        | 2808 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0297]                        |
| GOOF для <i>F</i> <sub>hkl</sub> <sup>2</sup>                    | 1,054   | 1,068   | 1,061   |
| <i>R</i> ( <i>I</i> > 2σ <sub><i>I</i></sub> )                   | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0344, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0936 | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0396, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1054 | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0566, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1508 |
| <i>R</i> ( <i>I</i> <sub>hkl</sub> изм.)                         | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0439, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0985 | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0514, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1100 | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0732, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1579 |

охлаждали до комнатной температуры. В пробирках с Hbtf и Hdpm натрий полностью прореагировал. В пробирке с Ni-dpm натрий растворился наполовину, а в пробирке с Hmi-dpm вес натрия остался без изменения.

**Взаимодействие лигандов с Cu(OH)<sub>2</sub>.** Свежеприготовленный Cu(OH)<sub>2</sub> получали в смеси вода—ацетон (1:1) взаимодействием неорганической соли меди(II) и NaOH. Осадок Cu(OH)<sub>2</sub> отделяли на фильтре и промывали ацетоном. Осадок помещали в четыре выпарные чашки, в каждую из которых прибавляли по 0,2 г Hbtf, Hdpm, Ni-dpm и Hmi-dpm. (В каждой чашке был ~1,5-кратный избыток Cu(OH)<sub>2</sub>.) Взаимодействие должно было проходить по реакции:



По изменению цвета смеси было установлено образование Cu(btf)<sub>2</sub> и Cu(dpm)<sub>2</sub>. Взаимодействия лигандов Ni-dpm и Hmi-dpm с Cu(OH)<sub>2</sub> не наблюдали. Однако через сутки при образовании сухого остатка было установлено образование Cu(i-dpm)<sub>2</sub>, но Hmi-dpm с Cu(OH)<sub>2</sub> так и не прореагировал.

**Рентгеноструктурный анализ.** Параметры элементарных ячеек и массивы экспериментальных отражений при 150 К для C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>F<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (**1**), C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (**2**) и при 293 К для C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>ON (**3**) получены на автоматическом дифрактометре Bruker Nonius X8 Apex с 4К CCD-детектором по стандартной методике (λMoK<sub>α</sub>, графитовый монохроматор). Поглощение учтено полуэмпирически, опираясь на интенсивности эквивалентных рефлексов (SADABS) [9]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК по *F*<sup>2</sup> в анизотропном приближении для неводородных атомов с использованием комплекса программ SHELX97 [10]. Атомы водорода органических лигандов локализованы геометрически и уточнены в приближении жесткого тела. Кристаллографические данные и детали дифракционного эксперимента приведены в табл. 2. Структурные данные для C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>F<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (**1**), C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (**2**) и C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>ON (**3**) депонированы в КБСД (CCDC 769663, CCDC 755632, CCDC 840627).

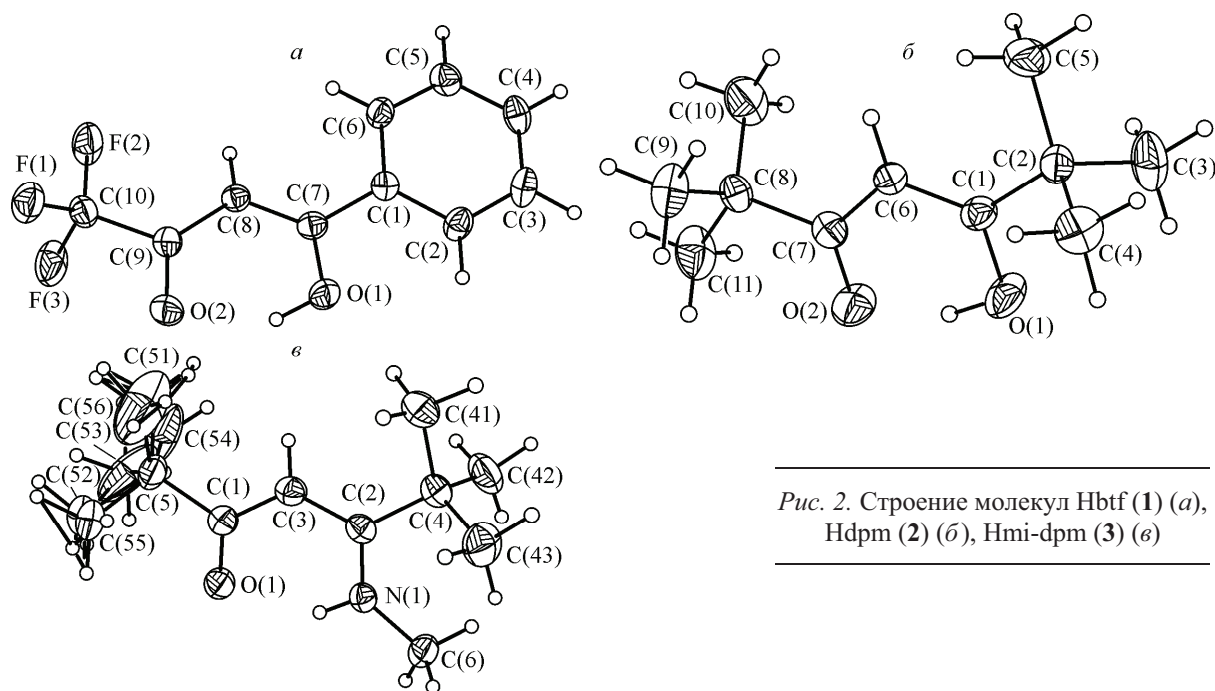


Рис. 2. Строение молекул Hbtf (1) (а), Hdpm (2) (б), Hmi-dpm (3) (в)

### ОПИСАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Структуры  $C_{10}H_7F_3O_2$  (1),  $C_{11}H_{20}O_2$  (2) и  $C_{12}H_{23}ON$  (3) состоят из изолированных молекул, строение которых показано на рис. 2, а–в соответственно. Молекулы лигандов 1, 2 и 3, за исключением атомов  $CF_3$ - и  $CH_3$ -групп, практически плоские в пределах  $0,06 \text{ \AA}$ , отклонения атомов Rh-кольца в лиганде 1 от среднеквадратичной плоскости не превышают  $0,01 \text{ \AA}$ . В структуре 1 молекулы лиганда расположены слоями параллельно направлению  $[010]$  (рис. 3, а), а в структурах соединений 2 и 3 молекулы лигандов уложены вдоль оси  $a$  по паркетному мотиву (см. рис. 3, б и в). В молекуле лиганда 3 наблюдается разупорядочение одной из  $C(CH_3)_3$ -групп.

Т а б л и ц а 3

Межатомные расстояния  $d$  (Å) для соединений 1, 2 и 3

| Связь        | $d$      | Связь      | $d$      | Связь        | $d$       | Связь      | $d$      |
|--------------|----------|------------|----------|--------------|-----------|------------|----------|
| Соединение 1 |          |            |          | Соединение 2 |           |            |          |
| C(1)—C(2)    | 1,398(2) | C(8)—C(7)  | 1,385(2) | O(1)—C(1)    | 1,327(1)  | C(7)—C(6)  | 1,434(2) |
| C(1)—C(6)    | 1,398(2) | C(8)—C(9)  | 1,406(2) | O(2)—C(7)    | 1,256(2)  | C(7)—C(8)  | 1,527(2) |
| C(1)—C(7)    | 1,470(2) | O(2)—C(9)  | 1,255(2) | C(1)—C(2)    | 1,515(2)  | C(8)—C(10) | 1,526(2) |
| C(2)—C(3)    | 1,385(2) | C(9)—C(10) | 1,530(2) | C(1)—C(6)    | 1,365(2)  | C(8)—C(11) | 1,527(2) |
| C(3)—C(4)    | 1,384(2) | F(1)—C(10) | 1,331(2) | C(2)—C(3)    | 1,533(2)  | C(8)—C(9)  | 1,528(2) |
| C(5)—C(4)    | 1,390(2) | F(2)—C(10) | 1,329(2) | C(2)—C(4)    | 1,535(2)  | O(1)—H(1)  | 1,00     |
| C(6)—C(5)    | 1,388(2) | F(3)—C(10) | 1,331(2) | C(2)—C(5)    | 1,521(2)  |            |          |
| O(1)—C(7)    | 1,315(1) | O(1)—H(1)  | 0,882    |              |           |            |          |
| Соединение 3 |          |            |          |              |           |            |          |
| O(1)—C(1)    | 1,253(2) | C(1)—C(5)  | 1,540(2) | C(4)—C(41)   | 1,540(3)  | C(5)—C(55) | 1,475(5) |
| N(1)—C(2)    | 1,339(2) | C(2)—C(3)  | 1,392(2) | C(4)—C(42)   | 1,543(3)  | C(5)—C(51) | 1,533(7) |
| N(1)—C(6)    | 1,457(2) | C(2)—C(4)  | 1,538(2) | C(5)—C(53)   | 1,393(6)  | C(5)—C(54) | 1,668(6) |
| N(1)—H(1)    | 0,84(2)  | C(3)—H(3)  | 0,95(2)  | C(5)—C(56)   | 1,431(13) | C(5)—C(52) | 1,669(7) |
| C(1)—C(3)    | 1,419(2) | C(4)—C(43) | 1,529(3) |              |           |            |          |

Рис. 3. Укладка молекул в кристалле Hbtf (а), Hdpm (б), Hmi-dpm (в)

Длины связей в лигандах **1**, **2** и **3** (табл. 3) близки и хорошо согласуются с известными литературными данными [11]. Необходимо отметить, что расстояния O—C и N—C в лигандах **1**, **2** и **3** отличаются на 0,060, 0,071 и 0,086 Å соответственно. Кроме того, в молекулах лигандов реализуются внутримолекулярные водородные связи O—H...O (1,735 и 1,532 Å для **1** и **2** соответственно), N—H...O (1,904 Å для **3**), за счет которых образуется плоский шестичленный псевдогетероцикл (HO<sub>2</sub>C<sub>3</sub>) в **1** и **2** и (HNC<sub>3</sub>O) в **3**. В структуре лиганда **3** можно также отметить межмолекулярные контакты C—H...O (H...O 2,44 Å) (см. рис. 3, в).

#### КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Квантово-химические расчеты Hbtf, Hdpm, Ni-dpm, Hmi-dpm и их комплексов с натрием проводились с целью объяснения различной реакционной способности лигандов при хелатообразовании. Исследованные соединения рассчитаны в приближении теории функционала плотности с использованием трехпараметрического гибридного функционала Беке [12] и корреляционного функционала Ли, Янга, Пара [13] (метод B3LYP) в рамках пакета квантово-химических программ Jaguar [14]. Атомные орбитали описывались базисным набором 6-31G\*\*. Геометрию фрагментов оптимизировали аналитическим методом до величины градиента  $5 \cdot 10^{-4}$  ат. ед. Некоторые длины связей, полученные по результатам оптимизации молекул Hbtf, Hdpm, Ni-dpm, Hmi-dpm, приведены в табл. 4. Использована нумерация атомов, предложенная при структурных расшифров-

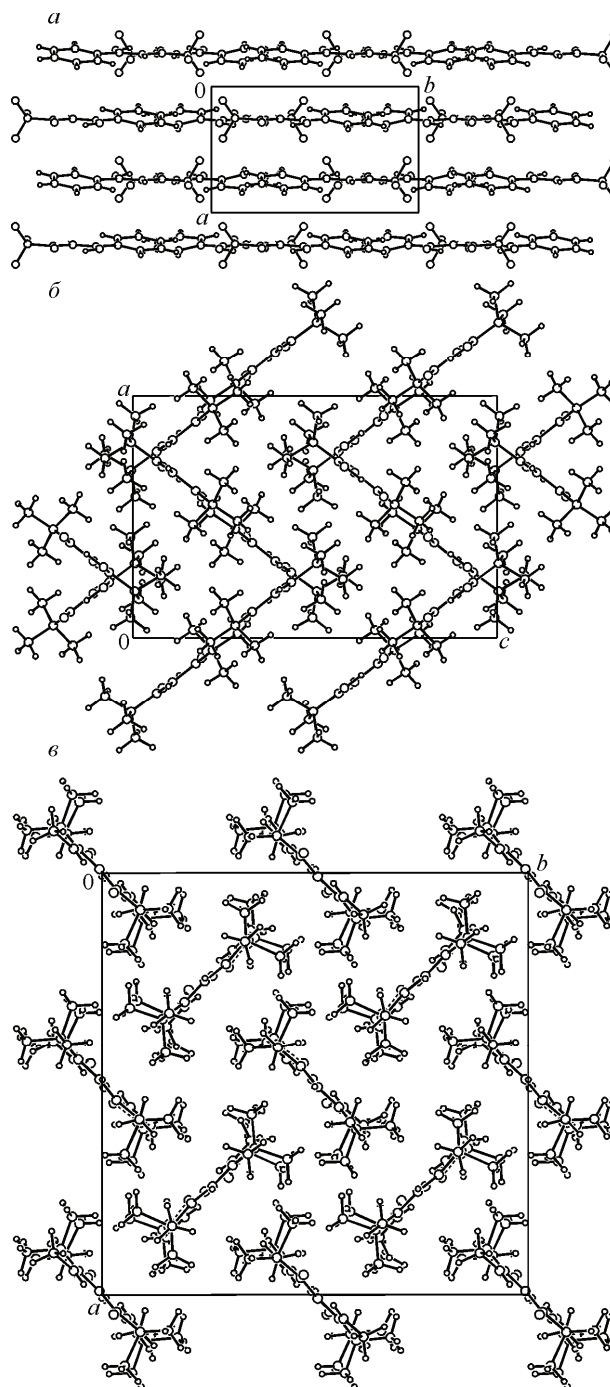


Таблица 4

Длины связей (Å), полученные по результатам B3LYP расчета молекул, и энергия (эВ) комплексообразования лигандов с натрием

| Длина связи | Hbtf  | Hdpm  | Ni-dpm | Hmi-dpm | Длина связи                 | Hbtf  | Hdpm  | Ni-dpm | Hmi-dpm |
|-------------|-------|-------|--------|---------|-----------------------------|-------|-------|--------|---------|
| O(1)—C(7)   | 1,318 | 1,323 | —      | —       | C(7)—C(1)                   | 1,450 | 1,524 | 1,539  | 1,545   |
| O(2)—C(9)   | 1,256 | 1,259 | 1,252  | 1,256   | C(9)—C(10)                  | 1,519 | 1,542 | 1,553  | 1,553   |
| C(7)—C(8)   | 1,363 | 1,380 | 1,385  | 1,395   | N—C(7)                      | —     | —     | 1,347  | 1,352   |
| C(9)—C(8)   | 1,453 | 1,438 | 1,440  | 1,435   | $E^{\text{form}}$ комплекса | 0,41  | 0,75  | 1,25   | 1,57    |

ках. Рассчитанные длины связей хорошо согласуются с экспериментальными значениями, что указывает на применимость используемого квантово-химического метода для исследования данного класса соединений. Из сопоставления данных, приведенных в табл. 4, видно, что длина связи O(2)—C(9) практически не зависит от типа заместителей в кольце и от противоположного хелатообразующего атома (кислород или азот). Длина связи C—N больше, чем длина связи C—O, и замещение атома водорода, связанного с азотом, на метильную группу приводит к ослаблению связи. Последовательное удлинение связи C(7)—C(8) в рассмотренном ряду молекул указывает на уменьшение  $\pi$ -электронного взаимодействия между этими атомами при замене фенильного фрагмента на *трет*-бутильную группу, атома кислорода на атом азота и водорода при атоме азота на метильную группу. Также в рассмотренном ряду молекул увеличивается расстояние между атомом углерода хелатного кольца и заместителем. При этом расстояние между атомами C(9)—C(8) практически не чувствительно к данным типам замены.

Энергию образования комплексов определяли следующим образом:  $E^{\text{form}} = E^{\text{compl}} - E^{\text{lig}} - E^{\text{Na}} + E^{\text{H}}$ , где  $E^{\text{compl}}$  и  $E^{\text{lig}}$  — полные энергии комплекса и лиганда;  $E^{\text{Na}}$  и  $E^{\text{H}}$  — энергии атома натрия и водорода, рассчитанные в том же базисе атомных орбиталей, что и энергии соединений. Полученные величины приведены в табл. 4. Энергия комплексообразования исследованных молекул с натрием имеет положительное значение, что указывает на эндотермичность процесса. То есть по результатам расчета для образования комплекса из лиганда и атома натрия в газовой фазе при температуре 0 К требуются затраты энергии. Эти затраты должны быть существенно меньше в условиях синтеза (температура — от комнатной до 101 °С). Увеличение энергии образования комплекса с натрием в ряду рассмотренных лигандов согласуется с экспериментально наблюдаемой тенденцией. Действительно, как нами было обнаружено, наиболее быстро протекает синтез натриевого комплекса с Hbtf, комплексообразование с Hdpm требует большей продолжительности, синтез с Ni-dpm происходит лишь при повышении температуры реакционной смеси до 80 °С, а комплекс с Hmi-dpm получить не удастся даже при нагревании реакционной смеси до температуры кипения диоксана.

#### МОДЕЛИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО СТРОЕНИЯ Cu(mi-dpm)<sub>2</sub>

Полученные экспериментальные и расчетные данные свидетельствуют о существенном отличии лиганда Hmi-dpm от трех других. В связи с этим возникла необходимость объяснения того, почему не удается получить хелаты Na(I) и Cu(II) с лигандом 3. Для этого мы решили в программе SHELXTL [9] провести моделирование гипотетического строения Cu(mi-dpm)<sub>2</sub>, опирающееся на данные о строении молекул Cu(mi-aa)<sub>2</sub> [15] и Cu(i-dpm)<sub>2</sub> [8], показанные на рис. 4, а и в соответственно. Строение хелатных узлов в этих комплексах различно. Металло-

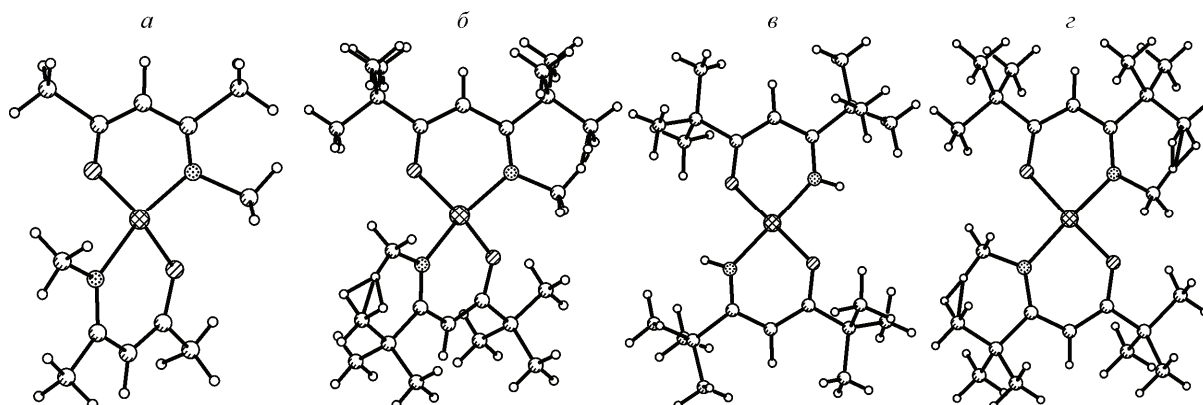


Рис. 4. Реальное строение молекулы Cu(mi-aa)<sub>2</sub> (а) и полученное геометрическим моделированием строение Cu(mi-dpm)<sub>2</sub> (б). Реальное строение молекулы Cu(i-dpm)<sub>2</sub> (в) и полученное геометрическим моделированием строение Cu(i-dpm)<sub>2</sub> (з)

циклы в  $\text{Cu}(\text{mi-aa})_2$  развернуты относительно друг друга на  $\sim 47^\circ$ , поэтому ближайшее окружение атома меди из четырех атомов кислорода и азота является промежуточным между квадратом и тетраэдром (см. рис. 4, *а*). Металлоциклы в  $\text{Cu}(\text{i-dpm})_2$  лежат в одной плоскости, и ближайшее окружение атома меди является квадратом (см. рис. 4, *в*). Задача моделирования заключалась в превращении концевых  $\text{CH}_3$ -групп в  $(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ -группы в молекуле  $\text{Cu}(\text{mi-aa})_2$  и  $\text{NH}$ -групп в  $\text{NCH}_3$ -группы в молекуле  $\text{Cu}(\text{i-dpm})_2$ . В молекуле  $\text{Cu}(\text{mi-aa})_2$  все атомы водорода метильных концевых групп были удалены, а вместо них вставлены геометрически 6 атомов С на расстоянии  $1,54 \text{ \AA}$ . После этого к этим атомам углерода были добавлены атомы водорода на расстоянии  $1,0 \text{ \AA}$ . В молекуле  $\text{Cu}(\text{i-dpm})_2$  два атома водорода при атомах азота были удалены, а вместо них вставлены атомы С на расстоянии  $1,45 \text{ \AA}$ . К этим атомам углерода были добавлены атомы водорода на расстоянии  $1,0 \text{ \AA}$ . Строение молекулы  $\text{Cu}(\text{mi-dpm})_2$ , полученное при превращении концевых  $\text{CH}_3$ -групп в  $(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ -группы в молекуле  $\text{Cu}(\text{mi-aa})_2$  и превращении  $\text{NH}$ -групп в  $\text{NCH}_3$ -группы в молекуле  $\text{Cu}(\text{i-dpm})_2$ , показано на рис. 4, *б* и *г*. Из рис. 4 следует, что образование металлоциклов для  $\text{Hmi-dpm}$  должно осложняться внутрелигандным перекрыванием заместителей.

Моделирование показало, что при образовании металлоциклов  $\text{Hmi-dpm}$  с  $\text{Cu}(\text{II})$  должно наблюдаться внутрелигандное перекрывание атомов метильной группы при азоте и атомов одной из метильных групп в заместителе независимо от разворота металлоциклов относительно друг друга. Другими словами, из-за стерических осложнений затруднено образование металлоцикла для лиганда  $\text{Hmi-dpm}$ , а следовательно, и комплекса  $\text{Cu}(\text{mi-dpm})_2$ . Вероятно, аналогичными стерическими осложнениями можно объяснить неудачи в попытке синтезировать  $\text{Nami-dpm}$  в отличие от получения  $\text{Naptf}$ ,  $\text{Nadpm}$  и  $\text{Nai-dpm}$  при взаимодействии металлического натрия с этими лигандами.

Следует отметить, что к тому времени, когда были готовы гранки данной работы, нам удалось синтезировать  $\text{Cu}(\text{mi-dpm})_2$  в кипящем толуоле при взаимодействии  $\text{Cu}(\text{OCH}_3)_2$  с лигандом **3** в токе сухого азота. Комплекс очищен сублимацией.  $\text{Cu}(\text{mi-dpm})_2$  — зеленого цвета,  $T_{\text{пл}} = 152\text{—}153 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 11-03-00197а.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грибов Б.Г., Домрачев Г.А., Жук Б.В. и др. Осаждение пленок и покрытий разложением металлоорганических соединений. — М.: Наука, 1981.
2. The chemistry of metal CVD / Eds. T. Kodas, M. Hampden-Smith. — Weinheim. — New York—Basel—Cambridge—Tokyo: VCH, 1994.
3. Boese R., Antipin M.Yu., Blaser D., Lyssenko K.A. // J. Phys. Chem. B. — 1998. — **102**. — P. 8654 — 8660.
4. Фукин Г.К., Писаревский А.П., Яновский А.И., Стручков Ю.Т. // Журн. неорганической химии. — 1993. — **38**. — С. 1205 — 1211.
5. Belot J.A., Clark J., Cowan J.A. et al. // J. Phys. Chem. B. — 2004. — **108**. — P. 6922 — 6926.
6. Sans-Lenain S., Reynes A., Gleizes A. // Acta Crystallogr., Cryst. Struct. Commun. — 1992. — **48**. — P. 1788.
7. Ozturk S., Akkurt M., Ide S. // Z. Kristallogr. — 1997. — **212**. — S. 808.
8. Stabnikov P.A., Zharkova G.I., Baidina I.A. et al. // Polyhedron. — 2007. — **26**. — P. 4445 — 4450.
9. Bruker AXS Inc. (2004). APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), SADABS (Version 2.11) and SHELXTL (Version 2008/1). Bruker Advanced X-ray Solutions. — Madison, Wisconsin, USA.
10. Sheldrick G.M. SHELX97 Release 97-2. — University of Göttingen, Germany, 1998.
11. Allen F.H., Kennard O., Watson D.G. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. — 1987. — P. S1 — S19.
12. Becke A.D. // J. Chem. Phys. — 1993. — **98**, N 7. — P. 5648 — 5652.
13. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. — 1988. — **37**, N 2. — P. 785 — 789.
14. Jaguar, version 7.8. Schrödinger, LLC, New York, 2011.
15. Байдина И.А., Стабников П.А., Васильев А.Д. и др. // Журн. структур. химии. — 2004. — **45**, № 4. — С. 706 — 712.