

УДК 546.98:547.422:548.737

**РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЕТУЧЕГО КОМПЛЕКСА
ТРАНС-БИС-(2-МЕТОКСИ-2,6-ДИМЕТИЛ-3-ИМИНОГЕПТАН-5-ОНАТО)Pd(II)****И.А. Байдина, Г.И. Жаркова, И.В. Корольков***Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, e-mail: baidina@niic.nsc.ru**Статья поступила 12 июля 2011 г.**С доработки — 20 марта 2012 г.*

Проведено рентгеноструктурное исследование нового летучего *транс*-изомерного комплекса палладия Pd(L)₂, полученного на основе стерически затрудненного метокси-β-иминокетона HL = C(CH₃)₂(OCH₃)—C(NH)—CH₂—C(O)—CH(CH₃)₂. Кристаллографические данные C₂₀H₃₆N₂O₄Pd: *a* = 10,0408(2), *b* = 9,9473(2), *c* = 11,6413(2) Å, β = 96,789(1)°, пр. гр. P2₁/c, Z = 2. Структура мономерно-молекулярная, атом палладия имеет квадратную координацию с двумя атомами кислорода и двумя атомами азота двух бидентатно связанных кетоиминатных лигандов, находящихся в *транс*-положении. Геометрические характеристики координационных узлов: длина связи Pd—O, Pd—N и хелатный валентный угол N—Pd—O имеют оценки 1,986, 1,974 Å и 93,1° соответственно. Установлена изоструктурность комплексов Pd, Ni и Cu с данным лигандом.

Ключевые слова: β-иминокетонаты Pd(II), прекурсор для MOCVD, летучесть, кристаллическая структура.

Данное исследование является продолжением изучения строения молекулярных кристаллов кетоиминатов Pd(II). Молекулярные нейтральные комплексные соединения палладия(II) с β-дикетонами и β-кетоимидами, обладающие заметным давлением пара при относительно невысоких температурах, являются прекурсорами для получения палладиевых пленочных покрытий методом осаждения из газовой фазы (MOCVD) [1—3]. Кроме того, комплексы Pd(II) представляют большой интерес как перспективные компоненты многих каталитических систем. Эти соединения обладают широким диапазоном изменения летучести и термической стабильности в конденсированном и газообразном состояниях в зависимости от заместителя в лиганде и типа координационного узла. Следует заметить, что в процессах CVD кетоиминаты металлов могут иметь преимущество перед β-дикетонатами, так как содержат меньше атомов кислорода в молекуле хелата, что уменьшает процесс окисления подложки при получении металлической пленки. В отличие от β-дикетонатов Pd(II), которые были известны в литературе [4—6] и достаточно хорошо исследованы нами [7, 8], комплексы палладия на основе енаминокетонов изучены в меньшей степени и до наших исследований были представлены в литературе лишь единичными работами. Синтез и параметры элементарной ячейки первого представителя этого класса соединений — кетоимината палладия(II) Pd(i-acac)₂ — приведены в [9, 10], но полная расшифровка кристаллической структуры этого комплекса проведена нами [11]. Ранее в работах [11—14] нами были впервые получены β-иминокетонаты палладия(II) общей формулы Pd(R—C(NH)—CH—CO—R¹)₂ с различными фторированными β-иминокетонами и изучено их строение. Впервые синтез летучих комплексов Pd(II) со стерически затрудненными метокси-β-иминокетонами, содержащими в своем составе метокси-*трет*-бутильный радикал, описан нами в работе [15], там же приведено описание кристаллической структуры комплекса

цис-Pd(L)₂, где HL = [C(CH₃)₂(OCH₃)—C(NH)—CH₂—C(O)—CH(CH₃)₂]. В продолжение исследований в данном направлении в настоящей работе приводятся результаты исследования кристаллов *транс*-комплекса Pd(II) с данным лигандом и проведено сравнение структур двух изомерных форм бис-(2-метокси-2,6-диметил-3-иминогептан-5-онато)палладия(II).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монокристаллы *транс*-изомера Pd(L)₂ выращены при медленном испарении раствора комплекса в смеси растворителей хлороформ—гептан, соединение кристаллизуется в виде прозрачных пластинок моноклинной сингонии, окрашенных в желтый цвет. Температуры плавления *цис*- и *транс*-изомеров отличаются незначительно и лежат в интервале 175—178 °С.

Рентгенографическое исследование. РФА поликристаллов проводили на дифрактометре ДРОН-3М (CuK_α-излучение, Ni-фильтр, область углов 2θ от 5 до 60°) при комнатной температуре и атмосферном давлении. Продукты истирали всухую в присутствии вазелинового масла и наносили на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы. В качестве внешнего эталона использовали образец поликристаллического кремния, приготовленный аналогично.

Рентгеноструктурное исследование. Параметры элементарной ячейки и экспериментальные интенсивности для расшифровки кристаллической структуры измерены на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker—Nonius X8 Apex, оснащенный двухкоординатным CCD-детектором (MoK_α-излучение, графитовый монохроматор). Структура расшифрована пря-

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные и условия дифракционного эксперимента для транс-Pd(L)₂

Стехиометрическая формула	C ₂₀ H ₃₆ N ₂ O ₄ Pd
Молекулярный вес	474,91
Температура, К	150(2)
Длина волны, Å	0,71073
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	10,0408(2), 9,9473(2), 11,6413(2)
β, град.	96,789(1)
Объем, Å ³	1154,57(4)
<i>Z</i>	2
Плотность (расчетная), г/см ³	1,366
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	0,828
<i>F</i> (000)	496
Размер кристалла, мм	0,35×0,23×0,10
Диапазон сбора данных по θ, град.	от 2,70 до 30,54
Диапазон индексов отражений	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Число измер. / независ. рефлексов	13378 / 3523 [<i>R</i> (int) = 0,0269]
Полнота сбора данных по θ = 25,0°, %	100,0
Макс. и мин. пропускание	0,9218 и 0,7603
Метод уточнения	Полноматричный МНК по <i>F</i> ²
Число рефлексов / огр. / параметров	3523 / 0 / 197
<i>S</i> -фактор по <i>F</i> ²	1,039
<i>R</i> -фактор [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0,0189, <i>wR</i> 2 = 0,0478
<i>R</i> -фактор (все данные)	<i>R</i> 1 = 0,0255, <i>wR</i> 2 = 0,0501
Коэффициент экстинкции	0,0012(5)
Макс. и мин. остаточной эл. плотности, е/Å ³	0,411 и -0,459

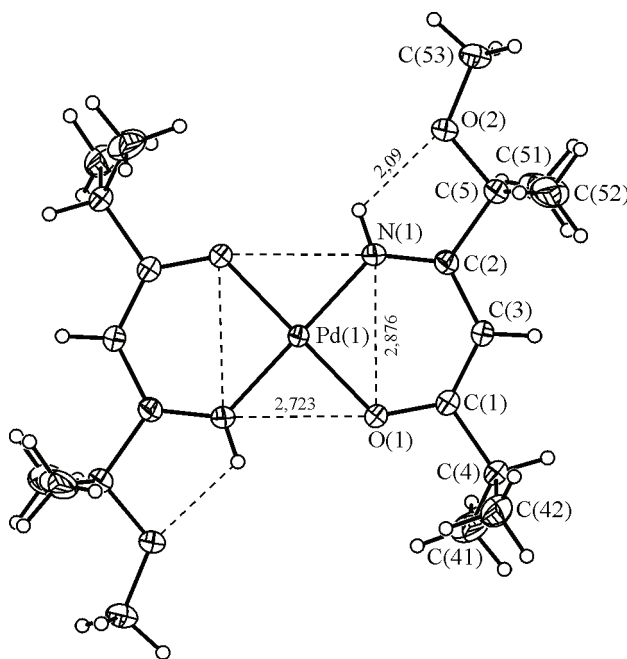
Основные длины связей (Å) и углы ω (град.) для *транс*-Pd(L)₂

Связь	<i>d</i>	Связь	<i>d</i>	Угол	ω
Pd(1)—N(1)	1,974(1)	C(2)—C(5)	1,541(2)	N(1)—Pd(1)—O(1)	93,12(4)
Pd(1)—O(1)	1,986(9)	C(4)—C(41)	1,522(2)	C(53)—O(2)—C(5)	117,19(11)
O(1)—C(1)	1,295(2)	C(4)—C(42)	1,522(2)		
N(1)—C(2)	1,298(2)	C(5)—O(2)	1,432(2)		
C(1)—C(3)	1,380(2)	C(5)—C(52)	1,516(2)		
C(1)—C(4)	1,517(2)	C(5)—C(51)	1,530(2)		
C(2)—C(3)	1,419(2)	O(2)—C(53)	1,423(2)		

мым методом и уточнена в анизотропно-изотропном (для H) приближении, все атомы водорода локализованы. Расчеты выполнены по комплексу программ SHELX-97 [16]. Кристаллографические характеристики исследованного соединения и параметры эксперимента приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы комплекса — в табл. 2. Позиционные и тепловые параметры атомов комплекса *транс*-Pd(L)₂ депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 848538; см.: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Структура исследованного соединения молекулярная, построена из дискретных мономерных молекул *транс*-комплекса Pd(L)₂, строение которого с нумерацией атомов показано на рис. 1. Атом палладия, расположенный в центре симметрии, имеет плоскоквадратную координацию двумя атомами кислорода и двумя атомами азота двух кетоиминатных лигандов, находящихся в *транс*-положении. Различие в длинах связей Pd—O (1,986 Å) и Pd—N (1,974 Å) не превышает 0,012 Å, хелатный валентный угол O—Pd—N равен 93,1°, угол перегиба металлоцикла по линии N...O незначителен и составляет всего 0,6°. Все неводородные атомы комплексов, за исключением четырех метильных групп заместителей, с точностью 0,02 Å лежат в одной плоскости. L — несимметричный лиганд, заместитель, содержащий метокси-группу, расположен со стороны атома N. В металлоциклах длины связей C—O и C—N равны в пределах 3 σ . В метокси-группе расстояние O—C_{ep} равно 1,427 Å, угол при атоме кислорода C—O—C —



117,2°. В молекуле *транс*-комплекса реализуется внутримолекулярная водородная связь N—H...O, в которой участвует кислород алкокси-группы, оценочные параметры 2,55 (2,09) Å. Квадратная координация атома Pd дополняется в структуре до бипирамидальной контактами с метиновыми атомами водорода соседних комплексов на расстояниях Pd...H 2,73 (Pd...C 3,50) Å.

Упаковка комплексов в проекции вдоль оси X приведена на рис. 2. Межмолекулярные контакты в структуре находятся на уровне ван-дер-ваальсовых взаимодействий. В кристалле каждый комплекс Pd(L)₂ окружен четырьмя идентичными с расстояниями между центрами Pd...Pd 7,656 Å. Формирую-

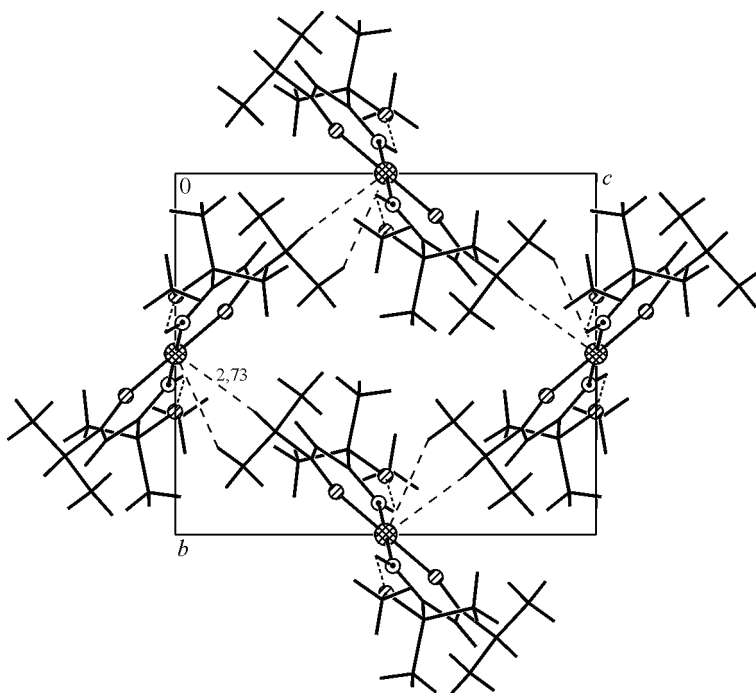
Рис. 1. Строение молекулы *транс*-Pd(L)₂ с нумерацией атомов

Рис. 2. Упаковка молекул комплекса *транс*-Pd(L)₂ в кристалле вдоль оси X

щиеся в кристалле слои перпендикулярны направлению X, расстояние между центрами слоев 9,9 Å. На внешнюю поверхность слоя выходят СН₃-группы концевых заместителей, ближайшие межмолекулярные контакты Н...Н в структуре имеют нижние оценки 2,78 Å. Исследованный в данной работе *транс*-комплекс Pd(II) изоструктурен *транс*-комплексам Ni(II) и Cu(II) с данным лигандом, их строение и термические свойства были нами ранее изучены и описаны в работах [13] и [17].

Проводимые нами исследования по изучению строения и свойств летучих соединений Pd(II) с β-дикетонами и кетоиминами показали, что большинство структурно изученных комплексов кристаллизуются в форме *транс*-изомеров. *цис*-Формы получают реже и строение их исследовано в значительно меньшей степени. Так, кристаллические структуры *цис*-изомеров описаны для комплексов Pd(II) с бензоилацетоном (Hba) [18], пивалоилтрифторацетоном (Hpta) [19] и для комплекса со стерически затрудненным β-дикетонатным лигандом — метоксипивалоилтрифторацетоном (Hmptfa) [20].

Структуры *цис*- и *транс*-изомеров исследованного в данной работе комплекса Pd(L)₂ заметно различаются. Некоторые сравнительные характеристики для изомеров приведены в табл. 3. *цис*-Комплекс кристаллизуется в тетрагональной сингонии, пространственной группе 4₂/n, строение комплекса и упаковка молекул в кристалле показаны для сравнения на рис. 3. Длины валентных связей Pd—O и Pd—N в изомерах имеют близкие значения. Квадратная координация атома Pd в обеих структурах дополняется до бипирамидальной контактами с метиновыми атомами водорода соседних комплексов на расстояниях Pd...H 2,73 (для *транс*-изомера) и 3,41 Å (для *цис*-изомера). Наиболее существенные различия наблюдаются в развороте ме-



Т а б л и ц а 3

Некоторые характеристики структур *цис*- и *транс*-изомеров Pd(L)₂

Параметр	<i>цис</i> -Pd(L) ₂	<i>транс</i> -Pd(L) ₂
Симметрия	Тетрагональная	Моноклинная
Пр. гр.	<i>P</i> 4 ₂ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>V</i> / <i>Z</i> , Å ³	564,2	577,3
<i>d</i> _{выч} , г/см ³	1,398	1,366
Pd—O, Å	1,984	1,986
Pd—N, Å	1,976	1,974
O—Pd—N, град.	92,4	93,1
Перегиб металлоцикла, град.	2,8	0,6
Pd...Pd, Å	5,363	7,656
Тип упаковки	Лента (скрученная)	Сетка (слой)

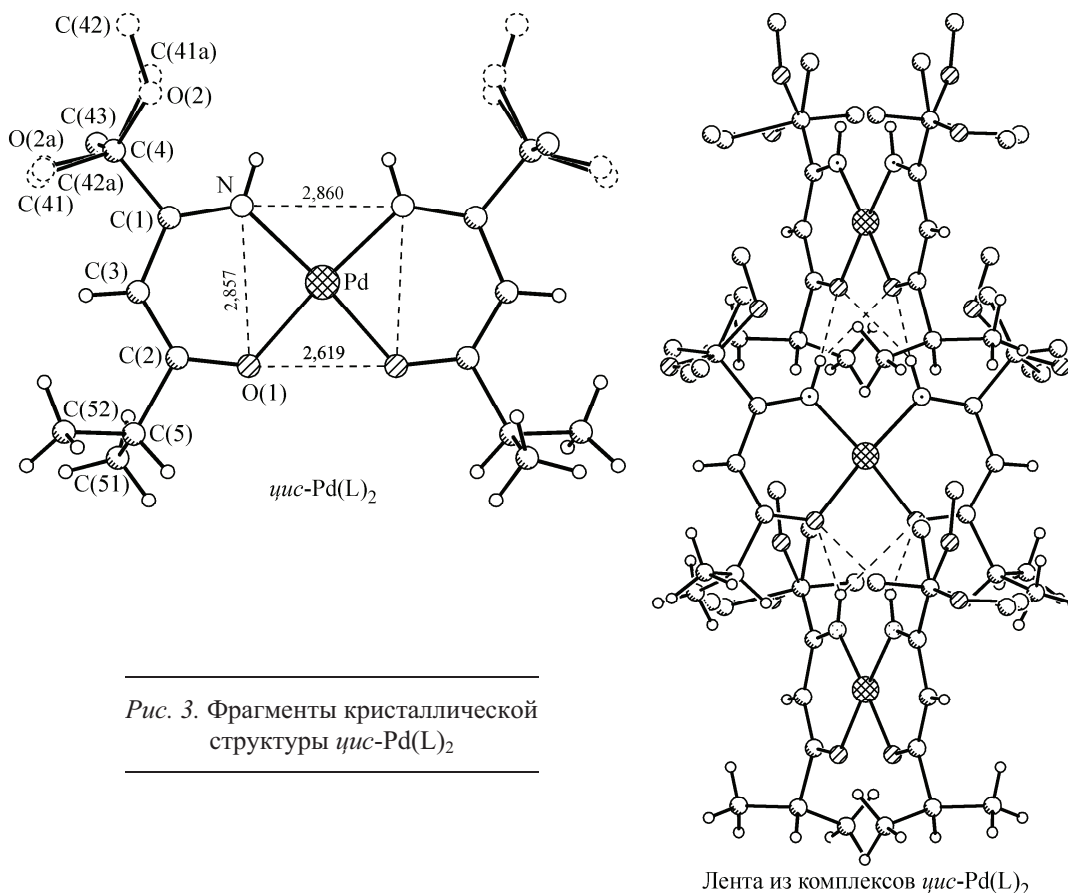


Рис. 3. Фрагменты кристаллической структуры *cis*-Pd(L)₂

тильных групп заместителей относительно плоскости хелатного цикла. В *cis*-изомере метокси-группа разупорядочена по двум положениям, метиновый атом водорода второго заместителя развернут к атому кислорода хелатного кольца; торсионный угол O—C—C—N составляет 22,2°, расстояние O...N 2,40 Å. В *trans*-изомере метиновый атом водорода развернут к Hγ, торсионный угол C—C—C—N составляет 11,1°. Также различается упаковка комплексов в кристаллах изомеров. Комплексы *cis*-изомера, располагаясь на оси 4₂, упакованы в бесконечные скрученные ленты вдоль этой оси с расстоянием Pd...Pd 5,363 Å. В лентах комплексы связаны Н-связями типа N—H...O, имеющими оценки 3,15, 2,44 Å. В кристалле из таких лент сформированы слои с расстоянием $d_{(110)} = 10,2$ Å.

Таким образом, в настоящей работе методом РСА охарактеризован *trans*-изомер летучего хелатного комплекса Pd(II) со стерически затрудненным метокси-β-иминокетоном — HL=C(CH₃)₂(OCH₃)—C(NH)—CH₂—C(O)—CH(CH₃)₂. Рассмотрена организация структур *cis*- и *trans*-изомеров Pd(L)₂. Показана изоструктурность *trans*-комплексов Pd(II), Ni(II) и Cu(II) с этим лигандом, которая открывает возможность для получения более сложных комплексов, в которых можно менять соотношение металлов. По характеру упаковки молекул в кристалле исследованные *trans*-комплексы M(L)₂ (M = Pd, Ni, Cu) близки к хорошо известным традиционным хелатным комплексам с дипивалоиметаном M(dpm)₂ (M = Pd, Ni, Cu), которые также являются изоструктурными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kodas T.T., Hampden-Smith M. The Chemistry of Metal CVD. – VCH, Weinheim, Germany, 1994.
2. Igumenov I.K. // J. Physique IV. – 1995. – 5. – P. C5-489 – 496.
3. Igumenov I.K., Zharkova G.I., Baidina I.A., Stabnikov P.A., Semyannikov P.P. et al. // Germ. Electrochem. Soc. Proc. – 2005. – 2005-09. – P. 675 – 682.
4. Siedle A.R., Newmark R.A., Pignolet L.H. // Inorg. Chem. – 1983. – 22. – P. 2281 – 2286.

5. *Baker G.J., Raynor J.M., Smits J.M. et al.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1986. – **12**. – P. 2655 – 2662.
6. *Okeya S., Ooi S., Matsumoto K., Nakamura Y.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1981. – **54**. – P. 1085 – 1095.
7. *Жаркова Г.И., Игуменов И.К., Тюкалевская Н.М.* // Координац. химия. – 1988. – **14**, № 1. – С. 67 – 74.
8. *Стабников П.А., Байдина И.А., Жаркова Г.И., Игуменов И.К., Борисов С.В.* // Журн. структур. химии. – 2000. – **41**, № 1. – С. 127 – 139.
9. *McGee T.J., Walter J.L.* // Spectr. Lett. – 1978. – **11**. – P. 765 – 798.
10. *Gurr G.E.* // Inorg. Chem. – 1964. – **3**. – P. 614 – 615.
11. *Zharkova G.I., Stabnikov P.A., Baidina I.A., Smolentsev A.I., Tkachev S.B.* // Polyhedron. – 2009. – **28**. – P. 2307 – 2312.
12. *Жаркова Г.И., Байдина И.А., Громилов С.А., Игуменов И.К.* // Координац. химия. – 1998. – **24**, № 2. – С. 117 – 122.
13. *Байдина И.А., Жаркова Г.И., Первухина Н.В., Громилов С.А., Игуменов И.К.* // Журн. структур. химии. – 2004. – **45**, № 4. – С. 713 – 722.
14. *Жаркова Г.И., Байдина И.А., Стабников П.А.* // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**, № 2. – С. 322 – 329.
15. *Жаркова Г.И., Байдина И.А., Игуменов И.К.* // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**, № 5. – С. 916 – 923.
16. *Bruker AXS Inc (2004). APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), SADABS(Version 2.11) and SHELXTL (Version 6.12), Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA.*
17. *Байдина И.А., Стабников П.А., Первухина Н.В., Громилов С.А.* // Журн. структур. химии. – 2003. – **44**, № 5. – С. 929 – 933.
18. *Нор Р.К., Pfluger G.E., Belford R.L.* // Inorg. Chem. – 1967. – **6**, N 4. – P. 730 – 735.
19. *Байдина И.А., Зайцева Е.Г., Стабников Р.А. и др.* // Координац. химия. – 1990. – **16**, № 5. – С. 693 – 698.
20. *Жаркова Г.И., Байдина И.А., Громилов С.А., Игуменов И.К.* // Координац. химия. – 1999. – **25**, № 9. – С. 690 – 695.