

УДК 546.46:[547.415.1:547.442.3]:543.442.3:543.573

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ДВУХ КОМПЛЕКСОВ,  
СОДЕРЖАЩИХ трис-(β-ДИКЕТОНАТО)МАГНАТ-АНИОН****Е.С. Викулова, Д.А. Пирязев, К.В. Жерикова, Н.И. Алфёрова, Н.Б. Морозова,  
И.К. Игуменов***Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск*  
E-mail: lazorevka@mail.ru*Статья поступила 18 сентября 2012 г.**С доработки — 15 октября 2012 г.*

Методом РСА определены структуры комплексов  $(\text{H}_2\text{TMEDA})[\text{Mg}(\text{ptac})_3]_2$  (**1**, TMEDA =  $\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$ , ptac =  $\text{tBuCOCHCOCF}_3$ ) и  $(\text{H}_2\text{TMEDA})[\text{Mg}(\text{hfac})_3](\text{hfac})$  (**2**, hfac =  $\text{CF}_3\text{COCHCOCF}_3$ ) при температуре 150 К. Кристаллографические данные для комплекса **1**:  $a = 10,2919(3)$ ,  $b = 10,9492(4)$ ,  $c = 15,4159(6)$  Å,  $\alpha = 87,117(1)$ ,  $\beta = 89,686(1)$ ,  $\gamma = 79,864(1)^\circ$ , пр. гр.  $P\bar{1}$ ,  $Z = 1$ ,  $R = 0,0573$ ; для комплекса **2**:  $a = 12,9446(2)$ ,  $b = 23,0035(4)$ ,  $c = 13,1473(3)$  Å,  $\beta = 98,779(1)$ , пр. гр.  $P2_1/n$ ,  $Z = 4$ ,  $R = 0,0605$ . Структуры ионного типа, атом металла координирует 6 атомов кислорода трех β-дикетонатных лигандов. Расстояния Mg—O в комплексе **1** лежат в интервале 2,036(2)—2,0920(19) Å, в комплексе **2** — в интервале 2,051(2)—2,076(2) Å. Пространственную упаковку определяет система водородных связей между катионами  $(\text{H}_2\text{TMEDA})^{2+}$  и анионами  $[\text{Mg}(\text{ptac})_3]^-$  (**1**) или  $\text{hfac}^-$  (**2**). Проведено термогравиметрическое исследование комплекса **1**.

**Ключевые слова:** магний, β-дикетонаты, диамины, рентгеноструктурный анализ, термогравиметрия.

Химия комплексов магния с β-дикетонами интенсивно развивается с середины прошлого века в связи с их применением в процессах химического осаждения из газовой фазы (CVD) в качестве летучих предшественников для получения тонких пленок оксида магния, которые интенсивно используются в качестве буферных, диэлектрических, оптических, защитных или эмиссионных слоев в микроэлектронике [1—4]. За это время получено и исследовано большое количество как непосредственно β-дикетонатов магния [1, 5—7], так и их аддуктов с молекулами воды [8—10], спиртов [7, 11], глимов [12] и диаминов [11, 13—16]. Синтезированы также комплексы магния, состоящие из анионов  $[\text{Mg}(\text{hfac})_3]^-$  и катионов протонированных аминов (тетраэтилэтилендиамина [15] и 1,8-бис(диметиламино)нафталина [17]). Образование подобных соединений считалось нехарактерным для магния; вместе с тем их существование открывает возможность создания нового класса Mg-содержащих летучих предшественников: комплексов  $\text{M}^I[\text{Mg}(\beta\text{-dik})_3]$  ( $\text{M}^I$  — щелочной металл), перспективных для получения магнийсодержащих покрытий методом CVD. Так, было показано, что соединения подобного типа  $\text{M}^I[\text{M}^{II}(\text{hfac})_3]$  ( $\text{M}^{II} = \text{Co}$ ,  $\text{M}^I = \text{K}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Cs}$ ;  $\text{M}^{II} = \text{Ni}$ ,  $\text{M}^I = \text{Cs}$  [18]) и  $\text{M}^I[\text{M}^{III}(\beta\text{-dik})_4]$  ( $\text{M}^{III} = \text{Sc}$ ,  $\text{Y}$ ,  $\text{La}$ ,  $\text{M}^I = \text{K}$ ,  $\text{Cs}$ ,  $\beta\text{-dik} = \text{hfac}$ ,  $\text{MeCOCHCOCF}_3$  [19—21];  $\text{M}^{III} = \text{Y}$ ,  $\text{M}^I = \text{Cs}$ ,  $\beta\text{-dik} = \text{ptac}$  [3]) являются летучими.

В настоящем сообщении представлен синтез, кристаллическая структура и термические свойства комплекса  $(\text{H}_2\text{TMEDA})[\text{Mg}(\text{ptac})_3]_2$ , а также кристаллическая структура его "аналога"  $(\text{H}_2\text{TMEDA})[\text{Mg}(\text{hfac})_3](\text{hfac})$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Общая процедура синтеза.** Навеску  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  помещали в коническую колбу с присоединенным к ней обратным холодильником, растворяли в 10 мл воды, добавляли TMEDA и перемешивали в течение 30 мин. Затем в реакционную смесь вводили раствор  $\beta$ -дикетона в 10 мл EtOH и перемешивали в течение 6 ч. Синтез проводили при комнатной температуре.

**$(\text{H}_2\text{TMEDA})[\text{Mg}(\text{ptac})_3]_2$  (**1**)** формировался в виде белого осадка после 3 ч перемешивания реакционной смеси. Осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили на воздухе. Продукт очищали перекристаллизацией из хлороформа. Из 1,26 г  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (5,1 ммоль), 0,59 г TMEDA (0,77 мл, 5,1 ммоль) и 2,03 г Hptac (1,45 мл, 10,3 ммоль) получено 2,06 г (1,54 ммоль) комплекса **1**. Выход 90 %. Элементный анализ (ат. %): для  $\text{C}_{54}\text{H}_{78}\text{F}_{18}\text{O}_{12}\text{N}_2\text{Mg}_2$  найдено: С 49,0, Н 5,6, N 2,3, F 25,8; вычислено: С 48,5, Н 5,9, N 2,1, F 25,6. ИК спектр ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3044, 2969, 2873 ( $\nu_s + \nu_{\text{as}}(\text{CH})$ ); 2736  $\nu(\text{NH})$ ; 1661, 1643 ( $\nu(\text{C}=\text{O}) + \nu(\text{C}=\text{C})$ ); 1591—1492 ( $\nu(\text{C}=\text{O}) + \nu(\text{C}=\text{C}) + \delta(\text{HCH}) + \text{деф. цикла}$ ); 1475, 1466  $\delta(\text{HCH})_{\text{Me}}$ ; 1395, 1365  $\delta(\text{HCH})_{\text{tBu}}$ ; 1300 ( $\nu(\text{CC}) + \nu_{\text{as}}(\text{CF}) + \text{деф. цикла}$ ); 1254, 1153 ( $\nu(\text{CC}) + \text{деф. цикла}$ ); 1182, 1129 ( $\nu_s(\text{CF}) + \text{деф. цикла}$ ); 1020  $\delta(\text{HCH})$ ; 993, 970, 952 ( $\delta(\text{HCH}) + \text{деф. цикла}$ ); 578, 474 ( $\nu(\text{MgO})$ ); 692, 520 ( $\delta(\text{FCF}) + \text{деф. цикла}$ ). Кристаллы **1**, пригодные для РСА, получали медленной кристаллизацией из хлороформа.

**$(\text{H}_2\text{TMEDA})[\text{Mg}(\text{hfac})_3](\text{hfac})$  (**2**)**. При взаимодействии 0,86 г  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (3,5 ммоль), 0,41 г TMEDA (0,53 л, 3,5 ммоль) и 1,47 г Hhfac (1,05 л, 7,1 ммоль) в описанных условиях выпадения осадка не наблюдали. После синтеза органическую часть реакционной смеси экстрагировали хлороформом, масса твердого вещества после упаривания растворителя составила 1,20 г. Варьирование условий как синтеза, так и перекристаллизации выделяемого твердого остатка приводит к образованию исключительно смеси продуктов, среди которых удалось получить пригодные для РСА кристаллы комплекса **2** (с использованием хлороформа или толуола в качестве растворителя).

**Методы исследования.** Элементный CHNF анализ образцов был выполнен в Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова согласно опубликованным методикам [22, 23]. ИК спектры поглощения исследуемых образцов снимали на спектрометре Scimitar FTS 2000 в области 375—4000  $\text{cm}^{-1}$ . Образцы готовили прессованием в виде таблеток с KBr. Отнесение полос ИК спектров проводили путем сравнения с литературными данными [24—27]. Термический анализ проводили на термоанализаторе Netzsch TG 209 F1 Iris, выпускаемом с прилагаемым пакетом программ Proteus analysis [28]. Масса навески составляла 10 мг. Эксперимент проводили в атмосфере гелия (30,0 мл/мин, открытый тигель  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 10 град./мин).

**Рентгеноструктурный анализ** комплексов **1** и **2** проведен по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker X8 Apex, оснащенном двухкоординатным CCD-детектором, при температуре 150 К с использованием молибденового излучения ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) и графитового монохроматора. Интенсивности отражений измерены методом  $\phi$ -сканирования узких ( $0,5^\circ$ ) фреймов. Кристаллографические характеристики и детали дифракционных экспериментов приведены в табл. 1. Поглощение учтено полуэмпирически по программе SADABS [29]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропном приближении с помощью комплекса программ SHELXTL [29]. Основные длины связей приведены в табл. 2. Координаты атомов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (КБСД, депозитарные коды 895277 и 895278 для комплексов **1** и **2** соответственно), откуда могут быть получены по запросу на сайте [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif). *tert*-Бутильные группы двух лигандов ptac в комплексе **1** разупорядочены вследствие вращения вокруг связи С—С. Вес мажорных компонент составляет 80 и 55 %. Две трифторметильные группы комплекса **2** разупорядочены на три позиции, поэтому соответствующие атомы фтора описаны в изотропном приближении. Координаты атомов водорода при атомах азота уточнены по дифракционным данным.

Т а б л и ц а 1

## Кристаллографические данные и условия эксперимента для комплексов 1 и 2

	1	2
Соединение		
Брутто-формула	$C_{54}H_{76}F_{18}N_2O_{12}Mg_2$	$C_{26}H_{22}F_{24}N_2O_8Mg$
Молекулярный вес	1335,79	970,77
Сингония	Триклинная	Моноклиная
Пространственная группа	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
Параметры ячейки: $a, b, c, \text{Å}$ ;	10,2919(3), 10,9492(4), 15,4159(6);	12,9446(2), 23,0035(4), 13,1473(3);
$\alpha, \beta, \gamma, \text{град.}$	87,117(1), 89,686(1), 76,864(1)	98,799(1)
$V, \text{Å}^3; Z$	1689,56(10); 1	3868,81(13); 4
Плотность (расчетная), $\text{г/см}^3$	1,313	1,667
Коэффициент поглощения, $\text{мм}^{-1}$	0,139	0,208
$F(000)$	696	1936
Размер кристалла, мм	0,40×0,30×0,25	0,40×0,30×0,20
Область $\theta$ , град.	2,03—25,68	2,06—25,00
Диапазон $h, k, l$	$-11 \leq h \leq 12, -12 \leq k \leq 13,$ $-18 \leq l \leq 18$	$-15 \leq h \leq 15, -28 \leq k \leq 27,$ $-15 \leq l \leq 15$
Число измерен. / независ. реф- лексов	15449 / 6270 [ $R(\text{int}) = 0,0326$ ]	31425 / 6822 [ $R(\text{int}) = 0,0422$ ]
Полнота сбора данных по $\theta = 25,0^\circ, \%$	97,9	99,9
Макс. и мин. пропускание	0,9660 и 0,9464	0,9596 и 0,9214
Число рефлексов / огр. / пара- метров	4739 / 0 / 403	6822 / 0 / 578
$S$ -фактор по $F^2$	1,000	1,038
$R$ -фактор [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0573, wR_2 = 0,1494$	$R_1 = 0,0605, wR_2 = 0,1405$
$R$ -фактор (все данные)	$R_1 = 0,0783, wR_2 = 0,1657$	$R_1 = 0,0809, wR_2 = 0,1555$
Макс. и мин. остаточной эл. плотности, $\text{e/Å}^3$	0,678 и -0,444	0,68 и -0,49

Т а б л и ц а 2

Избранные длины связей и валентные углы для анионов  $[Mg(\beta\text{-dik})_3]^-$ 

Связь	Длина, $\text{Å}$		Угол	Величина, град.	
	$[Mg(\text{ptac})_3]^-$	$[Mg(\text{hfac})_3]^-$		$[Mg(\text{ptac})_3]^-$	$[Mg(\text{hfac})_3]^-$
Mg(1)—O(1)	2,0394(19)	2,061(2)	O(1)—Mg(1)—O(2)	84,76(8)	85,53(9)
Mg(1)—O(2)	2,053(2)	2,058(2)	O(1)—Mg(1)—O(3)	101,60(8)	86,65(10)
Mg(1)—O(3)	2,068(2)	2,057(2)	O(1)—Mg(1)—O(4)	89,96(8)	89,82(10)
Mg(1)—O(4)	2,053(2)	2,076(2)	O(1)—Mg(1)—O(5)	96,76(8)	93,93(10)
Mg(1)—O(5)	2,0920(19)	2,060(2)	O(2)—Mg(1)—O(5)	96,07(8)	92,94(10)
Mg(1)—O(6)	2,036(2)	2,051(2)	O(3)—Mg(1)—O(5)	84,08(8)	90,56(7)
O(1)—C(2A)	1,280(3)	1,245(2)	O(4)—Mg(1)—O(2)	94,92(8)	90,55(10)
O(2)—C(4A)	1,240(3)	1,246(4)	O(4)—Mg(1)—O(3)	84,35(8)	86,05(10)
O(3)—C(2B)	1,263(3)	1,252(4)	O(6)—Mg(1)—O(2)	83,39(8)	94,88(10)
O(4)—C(4B)	1,247(3)	1,248(4)	O(6)—Mg(1)—O(3)	90,21(8)	92,96(10)
O(5)—C(2C)	1,286(3)	1,249(4)	O(6)—Mg(1)—O(4)	87,91(8)	90,64(10)
O(6)—C(4C)	1,236(3)	1,245(4)	O(6)—Mg(1)—O(5)	87,65(8)	85,60(9)

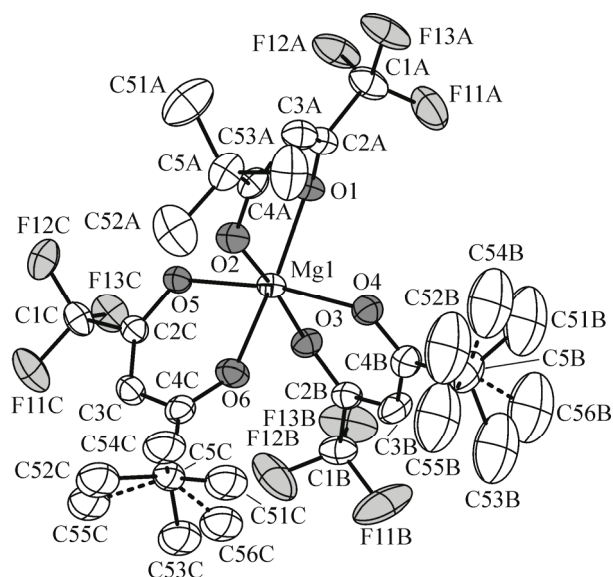


Рис. 1. Фрагмент структуры комплекса **1**: строение аниона  $[\text{Mg}(\text{ptac})_3]^-$  с нумерацией атомов. Атомы водорода не приведены для упрощения картины

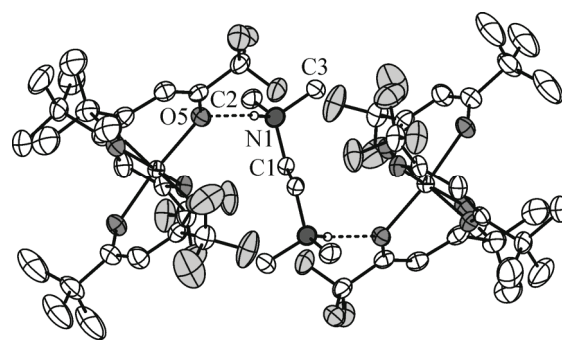


Рис. 2. Структурообразующий фрагмент комплекса **1**: два аниона  $[\text{Mg}(\text{ptac})_3]^-$  и один катион  $(\text{H}_2\text{TMEDA})^{2+}$ , связанные между собой водородными связями (изображены пунктиром). С целью упрощения рисунка атомы водорода, не участвующие в образовании водородных связей, не приведены, а для разупорядоченных групп анионов изображены только мажорные компоненты

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура комплекса **1** ионного типа содержит катионы  $\text{H}_2\text{TMEDA}^{2+}$  и анионы  $[\text{Mg}(\text{ptac})_3]^-$  (рис. 1, 2). При этом два аниона и один катион связаны между собой двумя симметрично-зависимыми водородными связями  $\text{O}(5)\dots\text{HN}(1)$ , длины которых равны  $1,929 \text{ \AA}$ , угол  $\text{N}(1)\text{HO}(5) = 166(3)^\circ$  (см. рис. 2). Данные фрагменты (см. рис. 1) формируют кристаллическую упаковку, в мотиве которой можно выделить две псевдоцепочки: вдоль направления  $(001)$  и  $(100)$ ; последняя является гофрированной.

Координационное окружение магния представляет собой искаженный октаэдр, в вершинах которого располагаются 6 атомов кислорода трех лигандов ptac (см. рис. 2). Длины связей  $\text{Mg}-\text{O}$  лежат в интервале  $2,036(2)$ — $2,0920(19) \text{ \AA}$ , при этом наибольшим является расстояние между атомом магния и кислородом  $\text{O}(5)$ , принимающим участие в образовании водородной связи (см. табл. 2).

Три лиганда ptac координированы к атому магния бидентатно-циклическим способом, причем все трифторметильные группы обращены в сторону катиона. Образованные при этом шестичленные металлоциклы не являются плоскими, углы между плоскостями  $\text{OMgO}$  и  $\text{OC}\gamma\text{O}$  в случае лигандов *A*, *B* и *C* составляют  $20,85(13)$ ,  $25,18(15)$  и  $10,11(15)^\circ$  соответственно. Таким образом, наименьший изгиб имеет цикл, атом кислорода которого ( $\text{O}(5)$ ) образует водородную связь с катионом. Хелатные углы меньше  $90^\circ$  (см. табл. 2).

Во всех лигандах ptac (см. табл. 2) наблюдается незначительное характерное [30, 31] укорочение расстояния  $\text{C}-\text{C}\gamma$  со стороны трифторметильных групп ( $\text{C}(2i)-\text{C}(3i)$ ,  $i = A, B, C$ ) по сравнению с таковыми со стороны *трет*-бутильных групп ( $\text{C}(3i)-\text{C}(4i)$ ,  $i = A, B, C$ ). Первые укладываются в интервал  $1,361(4)$ — $1,368(4) \text{ \AA}$ , а вторые лежат в интервале  $1,422(4)$ — $1,439(4) \text{ \AA}$ . Также наблюдается некоторое растяжение связей  $\text{C}-\text{O}$  со стороны трифторметильных групп: их длины составляют  $1,263(3)$ — $1,286(3) \text{ \AA}$ , тогда как расстояния  $\text{C}-\text{O}$  со стороны *трет*-бутильных групп составляют  $1,236(3)$ — $1,247(3) \text{ \AA}$ . Следует отметить, что расстояние  $\text{C}(2\text{C})-\text{O}(5)$  практически не увеличено по сравнению с остальными расстояниями  $\text{C}-\text{O}$  со стороны трифторметильных групп.

Таким образом, образование водородной связи  $\text{O}(5)\dots\text{HN}(1)$  не приводит к изменению длины связи  $\text{C}(2\text{C})-\text{O}(5)$ , оказывая влияние только на длину связи  $\text{Mg}-\text{O}(5)$ .

Т а б л и ц а 3

Избранные длины связей и валентные углы для катиона  $\text{H}_2\text{TMEDA}^{2+}$ 

Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å	Угол	Величина, град.
Комплекс 1		Комплекс 2			
N(1)—C(1)	1,498(3)	N(1)—C(13)	1,492(5)	C(11)—N(1)—C(13)	112,8(3)
N(1)—C(3)	1,497(3)	N(2)—C(14)	1,511(5)	C(15)—N(2)—C(14)	114,5(4)
N(1)—C(2)	1,491(3)	N(1)—C(11)	1,495(5)	C(12)—N(1)—C(13)	112,8(3)
C(1)—C(1')*	1,514(5)	N(2)—C(15)	1,457(5)	C(16)—N(2)—C(14)	114,3(3)
Угол	Величина, град.	N(1)—C(12)	1,492(5)	C(11)—N(1)—C(12)	111,6(3)
C(3)—N(1)—C(1)	111,5(2)	N(2)—C(16)	1,493(5)	C(15)—N(2)—C(16)	110,2(3)
C(2)—N(1)—C(1)	110,6(2)	C(13)—C(14)	1,484(5)	N(1)—C(13)—C(14)	113,7(3)
C(2)—N(1)—C(3)	110,3(2)			N(2)—C(14)—C(13)	113,7(3)
N(1)—C(1)—C(1')*	110,1(3)				

\* 1-x, 1-y, 1-z.

Две половины катиона  $\text{H}_2\text{TMEDA}^{2+}$  в структуре **1** симметрично связаны центром инверсии, расположенным на его связи C—C. Длины связей N—C практически равны и близки к расстоянию C(1)—C(1') (табл. 3). Оба атома азота тетраметилэтилендиамина связаны с катионами водорода, что подтверждается наличием максимума электронной плотности на дифрактограмме РСА и величинами углов CN(1)C, близкими к тетраэдрическим. Кроме того, наличие протона, связанного с атомом азота, также доказывает наличие в ИК спектре соединения **1** полосы при  $2736\text{ см}^{-1}$ , относящейся к валентным колебаниям связи N—H группы  $\text{R}_3\text{NH}^+$  [26]. Ранее было показано, что  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопия в применении к подобным соединениям не позволяет детектировать наличие протона, что связано с участием протона связи N—H в быстром обмене [15]. Таким образом, использование ИК спектроскопии для подтверждения строения подобных соединений обладает несомненным преимуществом. Строение катиона  $\text{H}_2\text{TMEDA}^{2+}$  в структуре соединений **1** и **2** принципиально не различается (см. табл. 3).

В отличие от комплекса **1**, в состав соединения **2** помимо аниона  $[\text{Mg}(\beta\text{-dik})_3]^-$  и катиона  $\text{H}_2\text{TMEDA}^{2+}$  входит также анион соответствующего  $\beta$ -дикетона. Структура **2** ионная, однако водородных связей между комплексным анионом и катионом не обнаружено. Оба протона частицы  $\text{H}_2\text{TMEDA}^{2+}$  участвуют в образовании водородных связей с ионом  $\text{hfac}^-$ , причем каждый атом кислорода карбонильной группы контактирует с каждым из протонов катиона (средн. длина  $2,84(3)\text{ Å}$ , значения углов NHO лежат в интервале  $134(3)\text{—}140(4)^\circ$ , рис. 3, а). Взаимодействие между образованным таким образом фрагментом и анионом  $[\text{Mg}(\text{hfac})_3]^-$  можно описать как кулоновское. В пространственной упаковке можно выделить слои из анионов  $[\text{Mg}(\text{hfac})_3]^-$  и пар  $\{\text{H}_2\text{TMEDA}^{2+} + \text{hfac}^-\}$ , расположенные вдоль направления (001).

Структура аниона  $[\text{Mg}(\text{hfac})_3]^-$  (см. рис. 3, б) принципиально не отличается ни от описанной ранее [15, 17], ни от строения аналогичных анионов  $[\text{M}^{\text{II}}(\text{hfac})_3]^-$ , содержащих другой металлоцентр ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Fe}$  [32],  $\text{Co}$  [32, 33],  $\text{Ni}$  [32, 34],  $\text{Cu}$  [17, 32, 33],  $\text{Zn}$  [35]). Заметным различием в координационном окружении центрального атома в указанных анионах является только тетрагональное искажение октаэдра в случае атома меди, обусловленное эффектом Яна—Теллера. Между анионами  $[\text{Mg}(\text{hfac})_3]^-$  и  $[\text{Mg}(\text{ptac})_3]^-$  существуют различия в пространственном строении, обусловленные, по-видимому, большим объемом лиганда ptac (см. табл. 2). Так, длины связей Mg—O в соединении **2** лежат в более узком интервале, чем в соединении **1** ( $2,051(2)\text{—}2,076(2)\text{ Å}$  и  $2,036(2)\text{—}2,0920(19)\text{ Å}$  соответственно), а изгиб металлоциклов в анионе  $[\text{Mg}(\text{hfac})_3]^-$  существенно меньше, чем в анионе  $[\text{Mg}(\text{ptac})_3]^-$ : для соединения **2** углы между плоскостями  $\text{OMgO}$  и  $\text{OC}\gamma\text{O}$  в случае лигандов A, B и C составляют  $15,92, 6,02$  и  $1,70^\circ$  соответственно. Соединений, содержащих анион типа  $[\text{M}^{\text{II}}(\text{ptac})_3]^-$ , в доступной литературе не найдено.

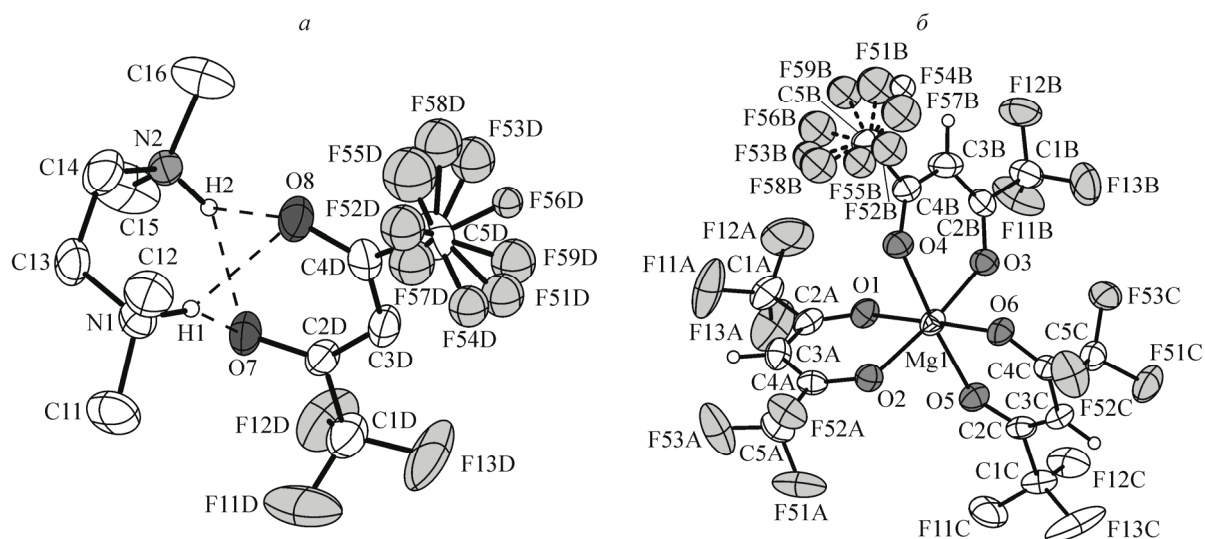
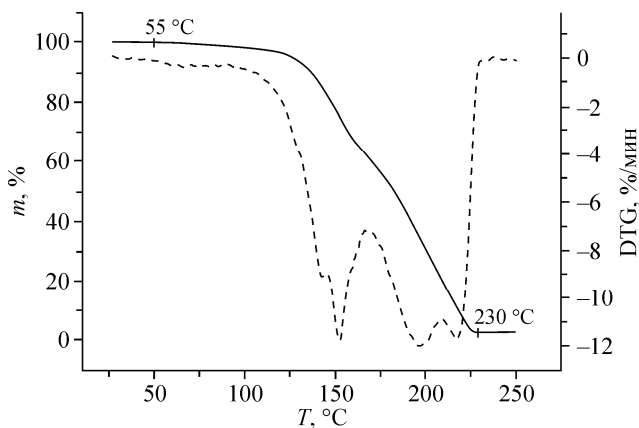


Рис. 3. Структурообразующие фрагменты комплекса **2**: катион  $\text{H}_2\text{TMEDA}^{2+}$ , связанный водородными связями с анионом  $\text{hfac}^-$ ; атомы водорода, не участвующие в образовании водородных связей, не приведены (а); анион  $[\text{Mg}(\text{hfac})_3]^-$  (б)

Для других элементов II группы Периодической системы структуры, содержащие именно анионы  $[\text{M}^{\text{II}}(\beta\text{-dik})_3]^-$ , также неизвестны. Этот факт можно объяснить увеличением ионного радиуса элементов. Так, для кальция описана структура, содержащая анион  $[\text{Ca}(\text{adtfac})_3(\text{H}_2\text{O})]^-$  ( $\text{adtfac} = \text{AdCOCHCOCF}_3$ ,  $\text{Ad} = 1\text{-адамантил}$ ), в котором координационное число кальция равно 7 [36]. Для стронция координационное число в подобных анионах составляет 8 ( $[\text{Sr}(\text{tfac})_4]^{2-}$ ,  $\text{tfac} = \text{CH}_3\text{COCHCOCF}_3$  [37],  $[\text{Sr}(\text{btfac})_4]^{2-}$ ,  $\text{btfac} = \text{PhCOCHCOCF}_3$  [38]), для бария — 8 ( $[\text{Ba}(\text{hfac})_4]^{2-}$  [39]) или 9 ( $[\text{Ba}(\text{hfac})_5]^{3-}$  [40]).

**Термическое поведение** комплекса **1** в интервале температур 25—250 °С исследовали методом термогравиметрии (рис. 4). Наличие нескольких пиков на кривой DTG свидетельствует о многоступенчатости процесса, что, по-видимому, связано с протекающими параллельно процессами сублимации и разложения. Элементный анализ сублимата (110—130 °С,  $10^{-3}$  Торр) показывает практически полное отсутствие азота (0,3 ат.%, на уровне погрешности метода). Сопоставление результатов элементного анализа и данных ИК спектроскопии позволяет идентифицировать сублимат как  $\text{Mg}(\text{ptac})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  (для  $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{F}_6\text{Mg}$  найдено (ат.%): С 43,3, Н 5,4, F 24,7; рассчитано: С 42,6, Н 5,4, F 25,2; характеристичные полосы ИК спектра ( $\text{см}^{-1}$ ) коррелируют с представленными в литературе [10]: 3434  $\nu(\text{OH})$ ; 2976, 2881  $\nu(\text{CH})$ ; 1627 ( $\nu(\text{C}=\text{O}) + \nu(\text{C}=\text{C}) + \delta(\text{НОН})$ ); 1304 ( $\nu(\text{CC}) + \nu_{\text{as}}(\text{CF}) + \text{деф. цикла}$ ); 1196, 1143 ( $\nu_s(\text{CF}) + \text{деф. цикла}$ ); 580, 482



$\nu(\text{MgO})$ ). По нашему мнению, при нагревании комплекс **1** разлагается согласно уравнению



причем образующийся  $\text{Mg}(\text{ptac})_2$  (строение его неизвестно, но предположительно по аналогии с другими  $\beta$ -дикетонатами магния соединение представляет собой олигомер

Рис. 4. Термограмма комплекса **1** (атмосфера  $\text{He}$ , скорость нагрева 10 град./мин)

[Mg(ptac)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, n = 2—3 [ 6, 7 ]) при попадании на воздух поглощает воду, превращаясь в комплекс Mg(ptac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, что согласуется с литературными данными о поведении β-дикетонатов магния [ 10 ].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований грант № 12-03-31277 мол\_а.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hatch L.F., Sutherland G. // J. Org. Chem. – 1948. – **13**, N 2. – P. 249.
2. Zhao Yu-W., Suhr H. // Appl. Phys. A. – 1992. – **54**. – P. 451.
3. Vikulova E.S., Zherikova K.V., Zelenina L.N. et al. // Key Eng. Mat. – 2012. – **508**. – P. 215.
4. Raj A.M.E., Jayachandran M., Sanjeeviraja C. // CIRP J. Manuf. Sci. Techn. – 2010. – **2**. – P. 93.
5. Hammond G.B., Nonhebel D.C., Wu Ch-H.S. // Inorg. Chem. – 1963. – **2**, N 1. – P. 73.
6. Weiss E., Kopf J., Gardein T. et al. // Chem. Ber. – 1985. – **118**. – P. 3529.
7. Hatanpää T., Ihanus J., Kansikas J. et al. // Chem. Mater. – 1999. – **11**, N 7. – P. 1846.
8. Morosin B. // Acta Crystallogr. – 1967. – **22**. – P. 315.
9. Кузьмина Н.П., Рязанов М.В., Троянов С.И. и др. // Координац. химия. – 1999. – **25**, № 6. – С. 409.
10. Морозова Н.Б., Жаркова Г.И., Стабников П.А. и др. Синтез и физико-химическое исследование β-дикетонатов щелочно-земельных металлов. – Новосибирск, 1989. – (Препринт / АН СССР. Сибирское отделение. Институт неорганической химии; № 89-08).
11. Hatanpää T., Kansikas J., Mutikainen I. et al. // Inorg. Chem. – 2001. – **40**, N 4. – P. 788.
12. Fragala M.E., Toro R.G., Rossi P. et al. // Chem. Mater. – 2009. – **21**, N 10. – P. 2062.
13. Соболева И.Е., Троянов С.И., Кузьмина Н.П. // Координац. химия. – 1996. – **22**, № 8. – С. 579.
14. Babcock J.R., Benson D.D., Wang A. et al. // Chem. Vapor Depos. – 2000. – **6**, N 4. – P. 180.
15. Wang L., Yang Yu, Ni J. et al. // Chem. Mater. – 2005. – **17**, N 23. – P. 5697.
16. Maria M., Selvakumar J., Raghunathan V.S. et al. // Surf. Coat. Tech. – 2009. – **204**. – P. 222.
17. Truter M.R., Vickery B.L. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1972. – P. 395.
18. Гуревич М.З., Сас Т.М., Мазенова Н.Е. и др. // Журн. неорган. химии. – 1975. – **20**. – С. 735.
19. Гуревич М.З., Степин Б.Д., Зеленцов В.В. // Журн. неорган. химии. – 1970. – **15**. – С. 890.
20. Lippard S.J. // J. Amer. Chem. Soc. – 1966. – **88**. – P. 4800.
21. Гуревич М.З., Сас Т.М., Степин Б.Д. и др. // Журн. неорган. химии. – 1971. – **16**. – С. 2099.
22. Фадеева В.П., Морякина И.М. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. – 1981. – **6**. – С. 113.
23. Fadeeva V.P., Tikhova V.D., Nikulicheva O.N. // J. Anal. Chem. – 2008. – **63**. – P. 1094.
24. Strukt J.S., Walter J.L. // Spectrochim. Acta A. – 1971. – **27**. – P. 209.
25. Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and organic compounds. – New York: John Wiley & Sons, Inc., 1997.
26. Гордон А., Форд Р. Спутник химика: Пер. с англ. – М.: Мир, 1976.
27. Basova T.V., Kiselev V.G., Filatov E.S. et al. // Vib. Spectroscop. – 2012. – **61**. – P. 219.
28. NETZSCH Proteus Thermal Analysis v.4.8.1. NETZSCH-Gerätebau. – Bayern, Germany, 2005.
29. Bruker: SADABS, SAINT and SHELXTL. Bruker AXS Inc. – Madison, Wisconsin, USA, 2008.
30. Gromilov S.A., Baidina I.A. // J. Struct. Chem. – 2004. – **45**, N 6. – P. 1031.
31. Zherikova K.V., Kuratieva N.V., Baidina I.A. et al. // J. Struct. Chem. – 2010. – **51**, N 6. – P. 769.
32. Villamena F.A., Dickman M.H., Crist D.L.R. // Inorg. Chem. – 1998. – **37**, N 7. – P. 1446.
33. Mehdi H., Binnemans K., Van Hecke K. et al. // Chem. Commun. – 2010. – **46**. – P. 234.
34. Фурсова Е.Ю., Кузнецова О.В., Овчаренко В.И. и др. // Изв. А. Сер. хим. – 2008. – **6**. – С. 1175.
35. Coles S.J., Granifo J., Hursthouse M.B. et al. // Acta Crystallogr. – 2001. – **E57**. – P. m535.
36. Pochekutova T.S., Khamylov V.K., Fukin G.K. et al. // Polyhedron. – 2011. – **30**. – P. 1945.
37. Darr J.A., Drake S.R., Hursthouse M.B. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1997. – P. 945.
38. Marchetti F., Pettinari C., Pettinari R. et al. // Inorg. Chem. – 2006. – **45**, N 7. – P. 3074.
39. Otway D.J., Rees Jr. W.S. // Coord. Chem. Rev. – 2000. – **210**. – P. 279.
40. Huang L., Turnipseed S.B., Haltiwanger R.C. et al. // Inorg. Chem. – 1994. – **33**, N 4. – P. 798.