

УДК 541.49;546.74

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА НИКЕЛЯ(II) С МЕТИЛЗАМЕЩЕННЫМ (N₂O₂)-ТЕТРАДЕНТАТНЫМ ОСНОВАНИЕМ ШИФФА

© 2021 г. Ю. С. Данилова^а, В. А. Быков^а, Д. В. Спиридонова^б, М. В. Новожилова^а,
Ю. А. Положенцева^а, М. П. Карушев^а, А. М. Тимонов^{а,*}

^а Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
Политехническая ул. 26, Санкт-Петербург, 194021 Россия

^б Санкт-Петербургский государственный университет Санкт-Петербург, 199034, Россия
*e-mail: antimonov@yahoo.com

Поступило в Редакцию 11 февраля 2021 г.

После доработки 11 февраля 2021 г.

Принято к печати 25 февраля 2021 г.

С помощью метода рентгеноструктурного анализа установлена кристаллическая структура комплекса N,N'-(2,3-диметилбутан-2,3-диил)бис(3-метилсалицилидениминато)никель(II). Приведены характеристики комплекса, полученные с использованием методов электронной и ИК спектроскопии, ЯМР ¹H, вольтамперометрии.

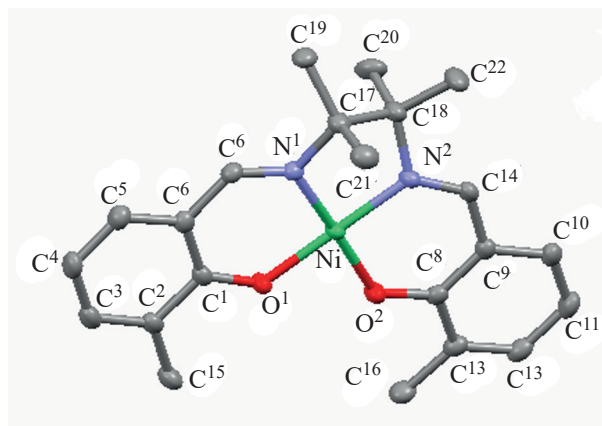
Ключевые слова: основания Шиффа саленового типа, комплексы никеля(II), электронодонорные заместители

DOI: 10.31857/S0044460X21040223

Комплексные соединения никеля(II) с (N₂O₂)-тетраденатными основаниями Шиффа активно исследуются с целью получения новых функциональных материалов для источников тока [1], катализаторов [2], материалов с управляемыми магнитными свойствами [3]. С целью регулирования свойств комплексов, таких как область потенциалов электрохимической активности, дипольный момент, распределение электронной плотности по структуре молекулы, в лигандное окружение вводят электронодонорные и электроноакцепторные заместители [4].

Нами исследован комплекс N,N'-(2,3-диметилбутан-2,3-диил)бис(3-метилсалицилидениминато)никель(II) с шестью метильными заместителями (4 в составе диаминового моста и 2 – в положениях 3 и 3' ароматических колец лиганда) (см. рисунок), методом рентгеноструктурного ана-

лиза установлена его кристаллическая структура, определены спектроскопические и электрохимические характеристики.



Общий вид молекулы комплекса [Ni(3-CH₃SaltmEn)] (без молекулы ДМСО).

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры комплекса $[\text{Ni}(\text{3-CH}_3\text{SaltmEn})]\cdot\text{DMSO}$

Параметр	Значение
Эмпирическая формула	$\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{NiO}_3\text{S}$
M	487.28
Температура, К	100(2)
Сингония	Ромбическая
Пространственная группа	$P2_12_12_1$
a , Å	10.6359 (1)
b , Å	10.7411 (2)
c , Å	20.5091 (3)
V , Å ³	2342.99(6)
Z	4
$d_{\text{выч}}$, г/см ³	1.381
μ , мм ⁻¹	2.248
$F(000)$	1032.0
Размер кристалла, мм	$0.1 \times 0.08 \times 0.06$
Излучение, Å	CuK_α (1.54184)
Интервалы углов, град	8.622–139.846
Интервалы индексов отражений	$-12 \leq h \leq 12, -12 \leq k \leq 13, -24 \leq l \leq 24$
Всего отражений	17975
Независимых отражений	4336
	$R_{\text{int}} 0.0368, R_\sigma 0.0307$
GOOF по F^2	1.043
R -Факторы [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 0.0254, wR_2 0.0659$
R -Факторы (все отражения)	$R_1 0.0261, wR_2 0.0662$
Остаточная электронная плотность max/min, e/Å ³	0.26/–0.19

Комплекс $\text{N,N}'$ -(2,3-диметилбутан-2,3-диил)-бис(3-метилсалицилидениминато)никель(II) получали взаимодействием 2- $\{(E)\text{-}[(3\text{-амино-2,3-диметилбутан-2-ил)имино]метил\}$ -6-метилфенола с ацетатом никеля(II) в этаноле. Пригодные для исследования методом рентгеноструктурного анализа образцы комплекса получены кристаллизацией из насыщенного раствора в диметилсульфоксиде при медленном испарении растворителя в вакууме при 60°C до появления пленки на поверхности раствора. После выдерживания раствора в течение 24 ч в холодильнике (–4°C) наблюдалось образование игольчатых оранжево-коричневых кристаллов. По данным PCA (см. таблицу), в исследованных кристаллах металлокомплекс $[\text{Ni}(\text{3-CH}_3\text{SaltmEn})]$ существует в виде кристаллосольвата с ДМСО в соотношении 1:1.

На рисунке показана молекулярная структура комплекса $[\text{Ni}(\text{3-CH}_3\text{SaltmEn})]$. Атом Ni в комплексе связан с двумя фенолятными атомами кислорода и двумя иминными атомами азота, находящимися

в вершинах искаженного квадрата. Степень искажения можно оценить по величинам торсионных углов $\text{NiO}^1\text{C}^1\text{C}^6$ [1.0(3)°] и $\text{NiN}^2\text{C}^14\text{C}^9$ [2.7(3)°], а также валентных углов O^1NiN^2 [177.93(8)°] и N^1NiO^2 [178.03(8)°]. Введение метильных групп в ароматические кольца лиганда не увеличивает степень искажения плоскоквадратного координационного окружения атома никеля, так как в комплексе $[\text{Ni}(\text{SaltmEn})]$ без метильных групп в ароматических кольцах аналогичные валентные углы равны 176.46(17) и 174.3(2)° [5]. Длины связей Ni–N и Ni–O в комплексах $[\text{Ni}(\text{3-CH}_3\text{SaltmEn})]$ и $[\text{Ni}(\text{SaltmEn})]$ практически одинаковы (примерно 1.84 Å).

Молекулы исследуемого комплекса $[\text{Ni}(\text{3-CH}_3\text{SaltmEn})]$ не образуют между собой димеров или более сложных ассоциатов. В то же время, нами установлено, что молекулы комплекса $[\text{Ni}(\text{3-CH}_3\text{SaltmEn})]$ существуют в кристаллическом состоянии в виде димеров *face-to-face* со связью Ni–Ni 3.428 Å. Следовательно, возможность или

невозможность образования стековых межмолекулярных ассоциатов определяется не наличием метильных групп в положениях 3 и 3' ароматических колец лиганда, а присутствием объемных заместителей в иминном мосте.

Спектральные характеристики полученного комплекса подтверждают его строение.

На вольтамперограмме раствора комплекса [Ni(3-CH₃Saltmen)] присутствуют два анодных пика (E_1 0.95, E_2 1.20 В относительно хлоридсеребряного электрода). Введение электронодонорных метильных групп в положения 3 и 3' ароматических колец лиганда смещает указанные потенциалы пиков окисления по сравнению с комплексом [Ni(SaltmEn)] в отрицательную область.

Полученные характеристики комплекса [Ni(3-CH₃Saltmen)] имеют важное значение в исследованиях, направленных на создание новых функциональных материалов на основе комплексов Ni с основаниями Шиффа.

2-{(E)-[(3-Амино-2,3-диметилбутан-2-ил)-имино]метил}-6-метилфенол. Исходный 2,3-диметилбутан-2,3-диамин получали восстановлением 2,3-диметил-2,3-динитробутана водородом в момент выделения [9]. Для синтеза иминофенола к насыщенному этанольному раствору 3-метилсалицилового альдегида (Aldrich, 98%) добавляли насыщенный раствор полученного диамина, соблюдая стехиометрическое отношение реагентов. Осадок отфильтровывали в вакууме, промывали этанолом, перекристаллизовали из этанола и сушили на воздухе. Выход до 70%. Характеристики соответствуют приведенным в работе [10].

N,N'-(2,3-Диметилбутан-2,3-диил)бис(3-метилсалицилидениминато)никель(II) [Ni(3-CH₃SaltmEn)]. К насыщенному этанольному раствору соли Ni(CH₃COO)₂·4H₂O (Aldrich, 98%) постепенно добавляли горячий насыщенный раствор 2-{(E)-[(3-амино-2,3-диметилбутан-2-ил)-имино]метил}-6-метилфенола в этаноле при постоянном перемешивании (стехиометрическое соотношение реагентов). Смесь кипятили 30 мин до уменьшения общего объема примерно в 2 раза. Образующийся при охлаждении смеси до комнатной температуры осадок промывали холодным этанолом, отфильтровывали и перекристаллизовывали из ацетонитрила. Выход 60%. ИК

спектр, ν , см⁻¹: 2883 и 2975 (C–H), 3021 (C_{AR}–H), 1607 (C=N, в азометиновой группе с координированным азотом к атому Ni [6]), 1149 (C–O [7]), 500–650 сл (Ni–O, Ni–N [8]). Электронный спектр поглощения (CH₃CN), λ_{\max} , нм, (ϵ , л·моль⁻¹·см⁻¹): 342 (9100) (ВЛ), 410 (7237) (ПЗМЛ), 444 (3664) (ВЛ/ПЗМЛ). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 297 К), δ , м. д.: 1.4 м (12H, CH₃), 2.23–2.26 м (6H, CH₃), 6.43–7.05 м (6H_{Ar}), 7.5 м (2H, =CH). Найдено, %: С 63.86; Н 6.41; N 6.85. C₂₂H₂₆N₂NiO₂. Вычислено, %: С 64.55; Н 6.36; N 6.84.

Электронные спектры поглощения записывали на спектрофотометре СФ-2000 (ОКБ Спектр). ИК спектры получали на приборе Hyperion Series 2000 FTIR (KBr). Для регистрации спектров ЯМР использовали спектрометр Jeol 400 MHz (Япония). Элементный анализ проводили на установке Hewlett Packard 185B CHN Analyzer (США).

Рентгеноструктурный анализ проводили при 100 К на дифрактометре XtaLAB Synergy, оснащенном CCD детектором HyPix-6000HE, излучение CuK α (λ 1.54184 Å). Структура решена с помощью программного комплекса ShelXT [11] и уточнена с помощью программ комплекса ShelXL [12], включенных в интерфейс OLEX2 [13]. Кристаллографические данные депонированы в Кембриджской базе рентгеноструктурных данных (CCDC 2057803).

Электрохимические измерения проводили на модульном потенциостате Bio-Logic (Science Instruments, Франция) в трехэлектродной ячейке при скорости развертки потенциала 0.05 В/с. В качестве рабочего использовали стеклоуглеродный электрод MF-2012 (BAS, США) с площадью рабочей поверхности 0.07 см², электрод сравнения – неводный электрод MF-2062 (BAS, США). Потенциал электрода относительно стандартного водного электрода Ag|AgCl|KCl_{нас} 300 мВ. Все потенциалы, приведены относительно хлоридсеребряного электрода сравнения, заполненного ацетонитрильным раствором с 0.1 моль/л Et₄NBF₄ и 0.005 моль/л AgNO₃.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсного центра «Рентгенодифракционные методы исследования» Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang J., Xu L., Wongb W.-Y. // *Coord. Chem. Rev.* 2018. Vol. 355. P. 180. doi 10.1016/j.ccr.2017.08.007
2. Shaw S., White J.D. // *Chem. Rev.* 2019. Vol. 119. P. 9381. doi 10.1021/acs.chemrev.9b00074.
3. Mukherjee T., Pessoa J.C., Kumar A., Sarkar A.R. // *Dalton Trans.* 2013. Vol. 42. P. 2594. doi 10.1039/C2DT31575K
4. Дмитриева Е.А., Чепурная И.А., Карушев М.П., Тимонов А.М. // *Электрохимия.* 2019. Т. 55. С. 1285; Dmitrieva E.A., Chepurnaya I.A., Karushev M.P., Timonov A.M. // *Russ. J. Electrochem.* 2019. Vol. 55. P. 1039. doi 10.1134/S1023193519110041
5. Santos I.C., Vilas-Boas M., Piedade M.F.M., Freire C., Duarte M.T., de Castro B. // *Polyhedron.* 2000. Vol. 19. P. 655. doi 10.1016/S0277-5387(00)00300-4
6. Mukherjee P., Drew M. G.B., Ghosh A. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008. Vol. 21. P. 3372. doi 10.1002/ejic.200800186
7. Chakraborty J., Samanta B., Pilet G., Mitra S. // *Struct. Chem.* 2006. Vol. 17. P. 585. doi 10.1007/s11224-006-9076-3
8. Sheng G.-H., Cheng X.-S., Wang X., Huang D., You Z.-L., Zhu H.-L. // *Synth. React. Inorg. Metal-Organ. Nano-Metal Chem.* 2014. Vol. 44. P. 864. doi 10.1080/15533174.2013.791850
9. Sayre R. // *J. Am. Chem. Soc.* 1955. Vol. 77. P. 6689. doi 10.1021/ja01629a112
10. Chen D., Martell A.E. // *Inorg. Chem.* 1987. Vol. 26. P. 1026. doi 10.1021/ic00254a013
11. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. (A).* 2015. Vol. 71. P. 3. doi 10.1107/S2053273314026370
12. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. (C).* 2015. Vol. 71. P. 3. doi 10.1107/S2053229614024218
13. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. // *J. Appl. Cryst.* 2009. Vol. 42. P. 339. doi 10.1107/S0021889808042726

Synthesis and Structure of Nickel(II) Complex with Methyl-Substituted N₂O₂ Tetradentate Schiff Base

Yu. S. Danilova^a, V. A. Bykov^a, D. V. Spiridonova^b, M. V. Novozhilova^a,
Yu. A. Polozhentseva^a, M. P. Karushev^a, and A. M. Timonov^{a,*}

^a Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences (Ioffe Institute), St. Petersburg, 194021 Russia

^b St. Petersburg State University. St. Petersburg, 190034 Russia

*e-mail: amtimonov@yahoo.com

Received February 11, 2021; revised February 11, 2021; accepted February 25, 2021

The crystal structure of *N,N'*-2,3-dimethylbutane-2,3-diylbis(3-methylsalicylideneimine)nickel(II) complex [Ni(3-CH₃SaltmEn)] was determined by means of single crystal X-ray diffraction data. The main characteristics of the complex obtained by ¹H NMR, UV-VIS and IR spectroscopy, voltammetry are presented.

Keywords: N₂O₂ type Schiff bases, nickel(II) complexes, electron donor substituents