

СТРУКТУРА АДДУКТУ З ТРЕТ-БУТИЛАЦЕТОАЦЕТАТОМ АКВА-КОМПЛЕКСУ БІС(ТРЕТ-БУТИЛАЦЕТОАЦЕТАТО)НІКЕЛЮ(II)

Людмила І. Коваль^{1*}, Вікторія В. Дьяконенко^{1,2}, Ольгерд О. Штоквиш¹

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, просп. Академіка Палладіна, 32–34, Київ 03142, Україна;

²Науково-технологічний комплекс “Інститут монокристалів” НАН України, просп. Науки, 60, Харків 61001, Україна

* e-mail: kamila6719@gmail.com

Синтезовано та досліджено методами рентгеноструктурного аналізу та ІЧ-спектроскопії нову сполуку – аддукт *трет*-бутилацетоацетату Ni(II) з вихідним β-кетоестером. Молекулярна структура відповідає формулі $[\text{Ni}_2(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3]$, кристали триклинної сингонії з просторовою групою $\overline{\text{P1}}$, $a = 10.0383(12) \text{ \AA}$, $b = 11.3490(10) \text{ \AA}$, $c = 13.5420(15) \text{ \AA}$, $\alpha = 87.323(7)^\circ$, $\beta = 78.609(8)^\circ$, $\gamma = 87.412(7)^\circ$. Поліедри атомів Ni – це викривлені октаедри, утворені шістьма атомами кисню, які належать трьом молекулам хелатного ліганду біядерної структури та скоординованої молекули води. Кристалічне упакування характеризується як тривимірна сітка, при цьому молекули металохелату і *трет*-бутилацетоацетату в кристалах пов’язані міжмолекулярними водневими зв’язками. У кристалі між молекулами спостерігається утворення порожнин об’ємом 64.57 \AA^3 , що становить 4% від об’єму елементарної комірки.

Ключові слова: нікель, *трет*-бутилацетоацетат, аддукт, біядерна структура, РСА.

ВСТУП. Комплекси металів із β-дикарбонільними лігандами, зокрема β-кетоестерами, є важливими об’єктами дослідження координаційної хімії як у теоретичному, так і практичному аспекті. Завдяки унікальним структурним, електронним і стереохімічним характеристикам, комплекси проявляють низку цікавих, практично важливих фізико-хімічних властивостей і являють собою інтерес для каталізу [1], фармацевтики [2] та матеріалознавства [3]. У зв’язку з цим структурні дослідження

β-дикарбонільних металохелатів не втрачають актуальності, відкриваючи нові можливості для дизайну специфічних кристалічних форм корисних для різних галузей науки і техніки.

У попередніх роботах описано синтез, будову та спектральні характеристики низки нових біядерних комплексів Co(II) та Ni(II) на основі β-кетоестерів загальної формули $[\text{M}_2\text{L}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]$. Сполуки отримували з водно-етанольних розчинів за методикою, яку було розроблено для син-

тезу β -кетоестератів перехідних металів у кристалічному стані (у вигляді монокристалів, придатних для РСА, або полікристалів). За даними РСА металохелати мають подібну будову, незалежно від природи металу та стеричних характеристик алкільних фрагментів спиртових залишків лігандів [4, 5]. У роботі [6] описано будову аддукту з триетиламіном аквакомплексу Со(II) з *трет*-бутилцетоацетатом ($[\text{Co}_2(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$), який отримували, на відміну від вищезгаданих сполук, у гетерогенній системі на основі води. Досить неочікуваним виявилось, що в аналогічних умовах синтезу утворюється аддукт *трет*-бутилцетоацетату Ni(II) з вихідним β -кетоестером. Результати синтезів відтворюються. У цій роботі описано синтез та кристалічну будову згаданого комплексу $[\text{Ni}_2(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3]$.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Комплекс синтезовано наступним чином [4]: 0,35 г $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,47 ммоль) розчиняли в 10 мл дистильованої води. Розчин розділяли на п'ять пробірок, у кожену додавали по 100 мкл (0,6 ммоль, загальна кількість β -кетоестеру 3,0 ммоль) свіжоперегнаного *трет*-бутилцетоацетату, суміш струшували. Пробірки з реакційною сумішшю та окрему пробірку з 0,49 мл (3,5 ммоль) триетиламіну вміщували в посудину, яку герметизували та залишали в холодильнику на декілька днів. Кристали фільтрували, промивали декілька разів водою і сушили на повітрі не більше кількох годин. Вихід – 0,49 г (43 %).

ІЧ-спектр комплексу у таблетках із КВр реєстрували на спектрометрі Specord M-80 в області 4000–400 cm^{-1} . У спектрі присутні характеристичні для β -дикарбонільних

сполук інтенсивні широкі смуги поглинання валентних коливань спряжених у хелатному кільці зв'язків $\text{C}=\text{O}$ та $\text{C}=\text{C}$ (1639, 1622 та 1531 cm^{-1}), а також смуги середньої інтенсивності при 1743 та 1705 cm^{-1} , що відповідають валентним коливанням груп $\text{C}=\text{O}$ нехелатованих молекул *трет*-бутилцетоацетату (в ІЧ-спектрі *трет*-бутилцетоацетату присутні смуги поглинання $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$ кетоформи – 1731, 1715 cm^{-1} та енольної форми – 1645, 1655 cm^{-1}). Крім цього, ІЧ-спектр суттєво відрізняється від спектру *трет*-бутилцетоацетату в області 600–1100 cm^{-1} , що свідчить про утворення синтезованого комплексу як індивідуальної сполуки (а не суміші речовин).

Кристали комплексу $[\text{Ni}_2(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3]$ ($M = 1098.57$ г/моль): триклинна сингонія, просторова група $P\bar{1}$, $a = 10.0383(12)$ Å, $b = 11.3490(10)$ Å, $c = 13.5420(15)$ Å, $\alpha = 87.323(7)^\circ$, $\beta = 78.609(8)^\circ$, $\gamma = 87.412(7)^\circ$, $V = 1509.7(3)$ Å³, $Z = 1$, $T = 294$ К, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 0.689$ мм⁻¹, $D_{\text{обч}} = 1.208$ г/см³, виміряно 15410 відбиттів, 5270 незалежних ($R_{\text{int}} = 0.1894$, $R_{\text{sigma}} = 0.3016$). Кінцеві значення $R_1 = 0.0896$ (для відбиттів з інтенсивністю $I > 2\sigma(I)$) та $wR_2 = 0.2714$ (для всіх відбиттів).

Параметри елементарної комірки та інтенсивності відбиттів для $\text{C}_{48}\text{H}_{84}\text{Ni}_2\text{O}_{20}$ виміряно на дифрактометрі Bruker APEX-II (MoK α -випромінювання, $\lambda = 0.71073$ Å, CCD-детектор, графітовий монохроматор). Використовуючи програму Olex2 [7], структуру розшифровано за допомогою програми SHELXT [8] і уточнено за F^2 повноматричним МНК в анізотропному наближенні для неводневих атомів у комплексі програм SHELXL [9]. Положення атомів водню отримано з карти електронної густини та уточнено з використанням

моделі «вершника» $U_{iso} = nU_{eq}$ ($n = 1.5$ для метильних груп і $n = 1.2$ для інших атомів гідрогену). Координати атомів, а також повні таблиці довжин зв'язків і валентних кутів депоновано до Кембриджського банку кристалографічних даних (<https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures>) та доступні із зазначенням номера CCDC 2403490.

За даними рентгеноструктурного аналізу структура $[\text{Ni}_2(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3]$ являє собою біядерний комплекс, який знаходиться в спеціальному положенні відносно осі симетрії. В кристалі біядерний комплекс нікелю знаходиться у формі співкристалу з трет-бутилацетоацетатом складу 1:2.

Координаційні поліедри атомів Ni(II) – це викривлені октаедри, які утворено шістьма атомами кисню. Ліганди координуються до атомів металу у різний спосіб (рис. 1). Так, один бідентатний ліганд (O1, O2) хелатно координує один атом металу. При цьому атоми кисню займають аксіальне (O1) та екваторіальне (O2) положення. Другий бідентатний ліганд (O4, O5) координує атом

Ni1 лише екваторіально, при цьому атом O4 додатково координує другий симетричний атом Ni1'(1-x, 1-y, 1-z) біядерного комплексу. Симетричний атом O4'(1-x, 1-y, 1-z) займає четверте екваторіальне положення. Координаційна сфера атома Ni1 доповнюється до октаедричної аксіально координованою молекулою води (O7). Довжини зв'язків Ni-O в координаційному поліедрі змінюються в діапазоні $1.992(5) \div 2.099(5)$ Å, а валентні кути O-Ni-O – в діапазоні $84.7(2) \div 94.7(2)^\circ$ (табл. 1). Така будова комплексу добре узгоджується з раніше дослідженими комплексами Co та Zn із трет-бутилацетоацетатом [6, 10].

У кристалі молекули комплексу і трет-бутилацетоацетату пов'язані міжмолекулярними водневими зв'язками (табл. 2), утворюючи співкристал. Кристалічне упакування молекул можна охарактеризувати як тривимірну сітку. Слід також зазначити, що в кристалі між молекулами спостерігається утворення порожнин об'ємом 64.57 \AA^3 , що становить 4% від об'єму елементарної комірки (рис. 2).

Табл. 1

Деякі довжини зв'язків (Å) та валентні кути (град.) у сполуці $[\text{Ni}_2(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3]$ (операція симетрії $^11-x, 1-y, 1-z$)

Table 1.

Some bond lengths (Å) and bond angles (deg.) in the compound $[\text{Ni}_2(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3]$ (symmetry code $^11-x, 1-y, 1-z$).

Ni1—O5	2.007 (5)	Ni1—O2	2.009 (5)
Ni1—O4	2.018 (5)	Ni1—O1	1.992 (5)
Ni1—O4 ¹	2.099 (5)	Ni1—O7	2.097 (5)
O5—Ni1—O4	90.6 (2)	O1—Ni1—O5	94.7 (2)
O5—Ni1—O2	84.7 (2)	O1—Ni1—O4 ¹	86.8 (2)
O5—Ni1—O7	93.1 (2)	O1—Ni1—O4	89.6 (2)
O4—Ni1—O4 ¹	81.29 (19)	O1—Ni1—O2	93.1 (2)
O4—Ni1—O7	86.2 (2)	O7—Ni1—O4 ¹	84.99 (19)
O2—Ni1—O7	91.7 (2)		

Таблиця 2

Геометричні характеристики водневих зв'язків у комплексі $[\text{Ni}_2(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3]$ (операція симетрії $^11-x,1-y,1-z$)

Table 2.

Hydrogen-bond geometry (Å, °) for compound $[\text{Ni}_2(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3]$ (symmetry code $^11-x,1-y,1-z$).

$D-H\cdots A$	$H\cdots A$, Å	$D\cdots A$, Å	$D-H\cdots A$, град.
$O7-H7A\cdots O8$	1.97	2.791 (8)	160
$O7-H7B\cdots O1^1$	2.03	2.830 (7)	155

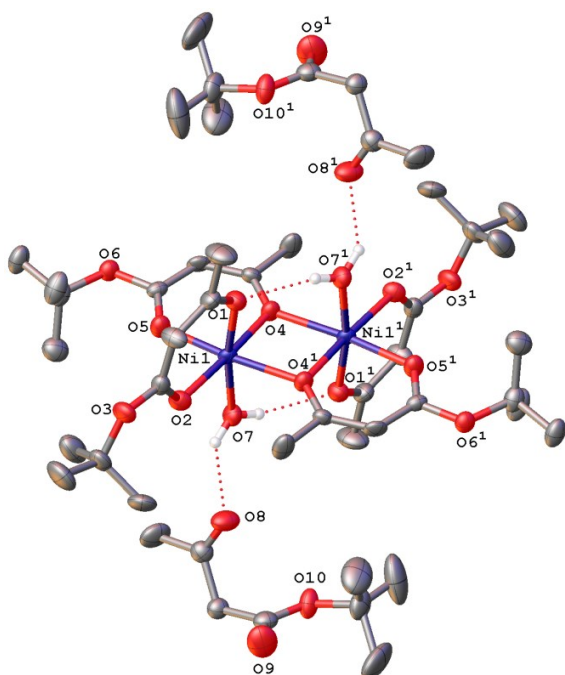


Рис. 1. Молекулярна будова сполуки $[\text{Ni}_2(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3]$ (операція симетрії $^11-x,1-y,1-z$)

Fig. 1. Molecular structure of the compound $[\text{Ni}_2(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3]$ (symmetry code $^11-x,1-y,1-z$).

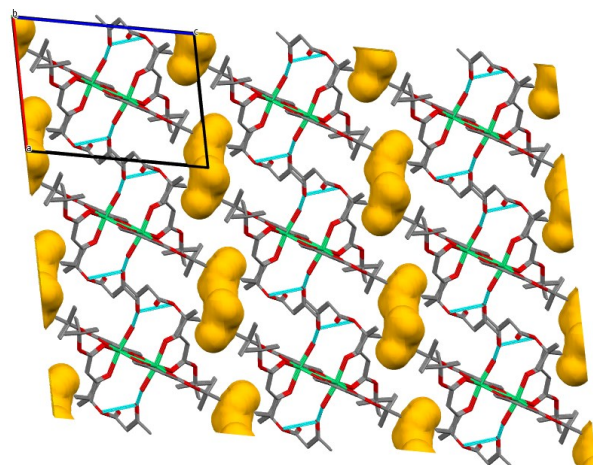


Рис. 2. Порожнини в кристалі сполуки $[\text{Ni}_2(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3]$

Fig. 2. The voids in crystal packing of compound $[\text{Ni}_2(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3]$.

ВИСНОВКИ. Синтезовано та структурно охарактеризовано нову сполуку – аддукт *трет*-бутилацетоацетату Ni(II) з вихідним β-кетоестером загальної формули $[\text{Ni}_2(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3]$. В кристалі молекули комплексу і *трет*-бутилацетоацетату пов'язані міжмолекулярними водневими зв'язками, між молекулами спостерігається утворення порожнин об'ємом 64.57 Å³, що становить 4% від об'єму елементарної комірки. Будова координаційного поліедру описаної сполуки подібна до будови раніше одержаних біядерних комплексів Co(II), Ni(II) та Zn(II) з *трет*-бутилацетоацетатом.



Роботу виконано в межах держбюджетної теми «Молекулярний дизайн, спрямований синтез, фізико-, біо-, хімічне дослідження координаційних та супрамолекулярних систем біогенних, фармацевтично-важливих металів для медицини і техніки», державний реєстраційний номер: 0121U108899.

STRUCTURE OF THE ADUCT WITH TERT-BUTYLACETOACETATE OF THE AQUA COMPLEX OF BIS(TERT-BUTYLACETOACETATO)NICKEL(II).

Lyudmila I. Koval^{1*},
Viktoriya V. Dyakonenko^{1,2},
*Olherd O. Shtokvysh*¹.

¹*Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,*

32–34 Acad. Palladin Avenue, 03142 Kyiv, Ukraine;

²*State Scientific Institution “Institute for Single Crystals” of National Academy of Sciences of Ukraine,*

60 Nauky Avenue, 61001 Kharkiv, Ukraine

* *e-mail: kamila6719@gmail.com*

A new compound, an adduct of the aqua complex of bis(*tert*-butylacetoacetato)Ni(II) with the starting β -ketoester, was synthesized and characterized by X-ray analysis. According to structural data, the crystal system is triclinic, space group $P\bar{1}$, $a = 10.0383(12)$ Å, $b = 11.3490(10)$ Å, $c = 13.5420(15)$ Å, $\alpha = 87.323(7)^\circ$, $\beta = 78.609(8)^\circ$, $\gamma = 87.412(7)^\circ$. The molecular structure corresponds to the formula $[\text{Ni}_2(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3]$. In the crystal, the nickel binuclear complex is in the form of a co-crystal with *tert*-butylacetoacetate with a ratio of 1:2. The coordination polyhedra of Ni atoms are distorted octahedra formed by six oxygen atoms. The *tert*-butylacetoacetate ligands coordinate to the metal atom in different ways. The oxygen atoms of one ligand occupy both equatorial and axial positions in the coordination sphere of Ni. The oxygen atoms of the second ligand occupy exclusively equa-

torial positions, with one of them additionally coordinating the symmetric metal atom of the binuclear complex. The coordination sphere is completed by an oxygen atom from an axially coordinated water molecule and the symmetric oxygen atom of the third of the four ligands. The crystal packing is characterized as a three-dimensional network, with the molecules of the metallochelate and *tert*-butylacetoacetate in the crystals linked by intermolecular hydrogen bonds. In the crystal, voids with a volume of 64.57 \AA^3 are observed between the molecules, accounting for 4% of the unit cell volume. The compound was also characterized by IR-spectroscopy. The IR spectrum exhibits characteristic absorption bands corresponding to the stretching vibrations of C=O and C=C bonds conjugated within the chelate ring (cm^{-1}): $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$, $\nu_{(\text{C}=\text{C})}$ at 1639 and 1622 (strong), and $\nu_{(\text{C}=\text{O})} + \delta_{(\text{C}-\text{H})}$ at 1531 (strong). Additionally, bands at 1743 and 1705 (medium) correspond to the stretching vibrations of the C=O groups in non-chelated *tert*-butylacetoacetate molecules. In the region of $600\text{--}1100 \text{ cm}^{-1}$, the IR spectrum of the synthesized complex differs significantly from that of *tert*-butylacetoacetate, confirming its individuality. The structure of the synthesized compound is in good agreement with previously studied complexes of Co(II), Ni(II), and Zn(II) with *tert*-butylacetoacetate.

Keywords: nickel, *tert*-butylacetoacetate, adduct, binuclear structure, X-ray analysis.

ЛІТЕРАТУРА

- Higashida K., Smail V., Nagae H., Carpentier J.-F., Mashima K. Nickel-Catalyzed Asymmetric Allylic Alkylation of β -Dicarbonyl Compounds via C–C Bond Activation of 2-Allylated Cyclic 1,3-Diketones. *ACS Catal.* 2023. **13** (3). P. 2156–2161.

- Higashida K., Smail V., Nagae H., Carpentier J.-F., Mashima K. Nickel-Catalyzed Asymmetric Allylic Alkylation of β -Dicarbonyl Compounds via C–C Bond Activation of 2-Allylated Cyclic 1,3-Diketones. *ACS Catal.* 2023. **13** (3): 2156–2161.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.2c05664>.
- Karges J., Stokes R. W., Cohen S. M. Metal complexes for therapeutic applications. *Trends in Chemistry*. 2021. **3** (7). P. 523–534.
- Iida Y., Sato Y., Hayami R., Gunji T. Steam treatment of metal acetylacetonate and ethyl acetoacetate complexes at 90 °C for preparation of metal oxides. *Inorganica Chimica Acta*. 2022. **535**. P. 120864.
- Штоквиш О.О., Коваль Л.І., Пехньо В.І. Синтез та дослідження комплексів кобальту (II) з естерами ацетооцтової кислоти первинних, вторинних і третинних спиртів. *Укр. хім. журн.* 2015. **81** (12). С. 92–98.
- Штоквиш О. О., Коваль Л. І., Дьяконенко В. В., Пехньо В. І. Будова комплексів Ni (II) з циклогексил-, трет-бутил- та трет-амілацетоацетатом. *Укр. хім. журн.* 2018. **84** (3). С. 13–19.
- Штоквиш О. О., Коваль Л. І., Дьяконенко В. В., Пехньо В. І. Структура комплексів кобальту (II) з трет-бутилацетоацетатом. *Укр. хім. журн.* 2017. **83** (5). С. 34–37.
- Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. Olex2: A complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Cryst.* 2009. P. **42**. 339–341.
- Sheldrick G.M., SHELXT-Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Cryst.* 2015. **A71**. P. 3–8.
- Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Cryst.* 2015. P. **71**: 3–8.
- Shtokvysh O.O., Dyakonenko V.V., Koval L.I., Pekhnyo V.I. Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of bis(μ -4-tert-butoxy-4-oxobut-2-en-2-olato)bis[(4-tert-butoxy-4-oxobut-2-en-2-olato)ethanolzinc(II)] *Acta Cryst.* 2023. **E79**. P. 478–481.
- Karges J., Stokes R. W., Cohen S. M. Metal complexes for therapeutic applications. *Trends in Chemistry*. 2021. **3** (7): 523–534.
<https://doi.org/10.1016/j.trechm.2021.03.006>.
- Iida Y., Sato Y., Hayami R., Gunji T. Steam treatment of metal acetylacetonate and ethyl acetoacetate complexes at 90 °C for preparation of metal oxides. *Inorganica Chimica Acta*. 2022. **535**: 120864.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2022.120864>.
- Shtokvysh O.O., Koval L.I., Pekhnyo V.I. Syntez ta doslidzhennia kompleksiv kobaltu (II) z esteramy atsetoototovoï kysloty pervynnykh, vtorynnykh i tretynnykh spyrtyv. *Ukr. khim. zhurn.* 2015. **81** (12): 92–98. [in Ukrainian].
- Shtokvysh O.O., Koval L.I., Dyakonenko V.V., Pekhnyo V.I. Budova kompleksiv Ni (II) z tsykloheksyl-, tret-butyla- ta tret-amylatsetoatsetatom. *Ukr. khim. zhurn.* 2018. **84** (3): 13–19. [in Ukrainian].
- Shtokvysh O.O., Koval L.I., Dyakonenko V.V., Pekhnyo V.I. Struktura kompleksiv kobaltu (II) z tret-butylatsetoatsetatom. *Ukr. khim. zhurn.* 2017. **83** (5): 34–37. [in Ukrainian].
- Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. Olex2: A complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Cryst.* 2009. **42**: 339–341.
<https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>.
- Sheldrick G.M., SHELXT-Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Cryst.* 2015; **A71**: 3–8.
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>.
- Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Cryst.* 2015. **C71**: 3–8.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>.
- Shtokvysh O.O., Dyakonenko V.V., Koval L.I., Pekhnyo V.I. Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of bis(μ -4-tert-butoxy-4-oxobut-2-en-2-olato)bis[(4-tert-butoxy-4-oxobut-2-en-2-olato)ethanolzinc(II)]. *Acta Cryst.* 2023. **E79**: 478–481.
<https://doi.org/10.1107/S2056989023003377>.

Стаття надійшла 25.12.2024.