

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.442:546.831:541.66

НОВЫЙ ЛЕТУЧИЙ КОМПЛЕКС ЦИРКОНИЯ(IV) С МЕТОКСИЗАМЕЩЕННЫМ β -ДИКЕТОНАТОМВ. В. Крисюк¹, И. А. Байдина¹, А. Е. Тургамбаева¹, И. В. Корольков^{1,2},
С. Уркасым кызы¹, И. К. Игуменов¹¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: kvv@niic.nsc.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 12 сентября 2016 г.

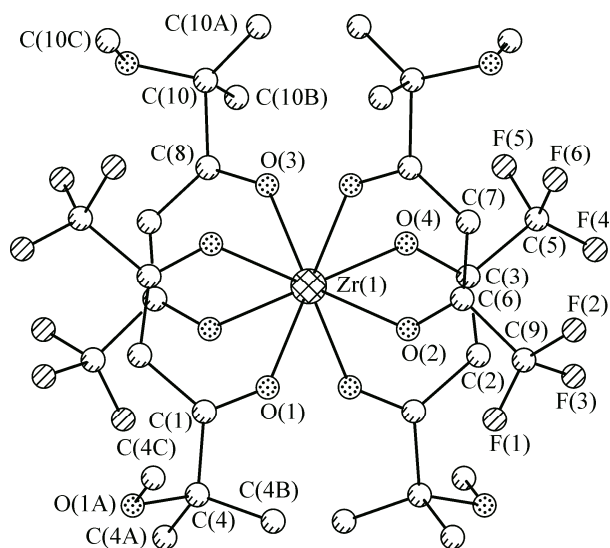
Синтезирован новый комплекс циркония(VI) с фторированным метоксизамещенным β -дикетонатом ZrL_4 , где L = 1,1,1-трифторо-5-метокси-5-метилгексан-2,4-дионат. Комплекс сублимируется без разложения при пониженном давлении (10^{-2} Торр) при 140 °С. Кристаллическая структура комплекса молекулярная, построена из моноядерных молекул ZrL_4 . Кристаллографические данные для $C_{32}H_{40}F_{12}O_{12}Zr$: $C2/c$, $a = 12,193(2)$, $b = 21,922(4)$, $c = 15,585(3)$ Å, $\beta = 101,51(3)^\circ$, $V = 4082,1(14)$ Å³, $Z = 4$, $d = 1,523$ г/см³. Координационное окружение атома циркония образовано восемью атомами кислорода четырех β -дикетонатных лигандов, координационный полимер — квадратная антипризма. Расстояния Zr—O лежат в интервале 2,16—2,19 Å. Термические свойства комплекса исследованы методом ТГ—ДТА.

DOI: 10.15372/JSC20170430

Ключевые слова: цирконий, дикетонаты, кристаллическая структура, летучий металлоорганический комплекс, МОСVD прекурсор.

β -Дикетонаты циркония(IV) благодаря их термическим свойствам представляют интерес в качестве исходных соединений для получения оксидных пленок методом химического осаждения из газовой фазы [1, 2]. Широкий ряд тетраакис- β -дикетонатных комплексов Zr охарактеризован в работах [3—7], включая структуру соединений, летучесть и термическую устойчивость. В этой работе представлен новый комплекс Zr(VI) с фторированным метоксизамещенным β -дикетонатом: 1,1,1-трифторо-5-метокси-5-метилгексан-2,4-дионат, обсуждается его структура и термические свойства в сравнении с другими фторированными β -дикетонатами циркония.

Комплекс получали при кипячении безводного $ZrCl_4$ с избытком лиганда в CCl_4 . Выход кристаллического продукта после испарения растворителя 95 %. Очистка проводилась сублимацией ($T = 130$ °С) при пониженном давлении (10^{-2} Торр). Температура плавления соединения 158—160 °С (столлик Кофлера). Идентификация полученного комплекса была проведена методом ЯМР (Bruker Avance III/500: ¹H ЯМР (500 МГц, $CDCl_3$, 25 °С): δ 6,51 (2H, s, γ -CH), 3,25 (3H, s, —OCH₃), 1,33 (6H, s, —C(CH₃)₂), ¹⁹F ЯМР (470 МГц): δ 75,68 (s, —CF₃) и масс-спектрометрическим методом (времяпролетный масс-спектрометр МСХ-6, ионизация электронами 70 эВ). Масс-спектр характеризуется наличием молекулярного иона (<0,5 %), при этом наиболее интенсивным Zr-содержащим пиком является $[ZrL_3]^+$, следует отметить и необычно высокую (>90 %) интенсивность пика $[F]^+$ (m/z 19), Zr-содержащие пики представлены главным образом ионами состава $[ZrL_n-OCH_3]^+$ и $[ZrL_n+OCH_3]^+$, интенсивность которых на уровне ≤ 10 %.

Рис. 1. Структура молекулы ZrL₄

Исследование термического поведения в конденсированной фазе методом ТГ—ДТА показало, что вещество испаряется в одну стадию (100—250 °С) практически без разложения, остаток <1 %. Кристаллы для рентгеноструктурного анализа были выращены из раствора в хлороформе. Рентгенофазовый анализ поликристаллов проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (CuK α -излучение, Ni-фильтр, диапазон 5—50° 2 θ , шаг 0,03° 2 θ , накопление 1 с). Продукты истерили в сухую и наносили на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы, покрытую тонким слоем вазелинового масла.

В качестве внешнего эталона использовали образец поликристаллического кремния, приготовленный аналогично. 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), при температуре 150 К. Структура расшифрована прямым методом и уточнена в анизотропно-изотропном (для H) приближении. Структурные данные депонированы в Кембриджскую базу структурных данных (CCDC № 1502520). Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELX-97 [8].

Основные кристаллографические данные C₃₂H₄₀F₁₂O₁₂Zr: $M = 935,86$, сингония моноклинная, пространственная группа $C2/c$, $a = 12,193(2)$, $b = 21,922(4)$, $c = 15,585(3)$ Å, $\beta = 101,51(3)^\circ$, $V = 4082,1(14)$ Å³, $Z = 4$, $d_{\text{расч}} = 1,523$ г/см³, $\mu = 0,379$ мм⁻¹, число измеренных рефлексов 19897, независимых рефлексов 5758 [$R(\text{int}) = 0,0508$], R -фактор [$I > 2\sigma(I)$]; $R1 = 0,1144$, $wR2 = 0,2955$, R -фактор (все данные) $R1 = 0,1437$, $wR2 = 0,3046$, максимум и минимум остаточной электронной плотности 1,589 и $-0,938$ e/Å³.

Структура нового комплекса циркония молекулярная (рис. 1), кристаллы образованы упаковкой нейтральных молекул ZrL₄ (рис. 2), $L = \text{CF}_3\text{COCHCOC}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$. Каждый атом циркония образует четыре хелатных кольца, координируя донорные атомы кислорода четырех лигандов. При этом для циркония КЧ = 8 и координационный полиэдр — квадратная антипризма.

Сравнение структуры ZrL₄ с близким по составу комплексом Zr(pta)₄, где pta = пивалоилтрифторацетонат, CF₃COCHCOC(CH₃)₃ [4] показывает, что симметрия молекул и расположение концевых заместителей в этих комплексах одинаковое, координационные связи металл—лиганд имеют близкое значение (см. таблицу). Между молекулами наблюдаются только ван-

Сравнение основных структурных параметров для ZrL₄ и Zr(pta)₄ [4]

Параметр	ZrL ₄	Zr(pta) ₄
$a, b, c, \text{Å}$	12,193(2), 21,922(4), 15,585(3)	19,9842(6), 11,8417(3), 16,4831(5)
β , град.	101,51(3)	95,28(1)
Простр. группа; Z	$C2/c$; 4	Cc ; 4
$V, \text{Å}^3$	4082,1(1)	3884,1(1)
$d_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	1,523	1,491
$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	158—160	180—182
$\langle \text{Zr—O} \rangle, \text{Å}$	2,176	2,178
$\langle \text{O—Zr—O} \rangle, \text{град.}$	74,3	74,7
мин. Zr...Zr, Å	9,365	8,966

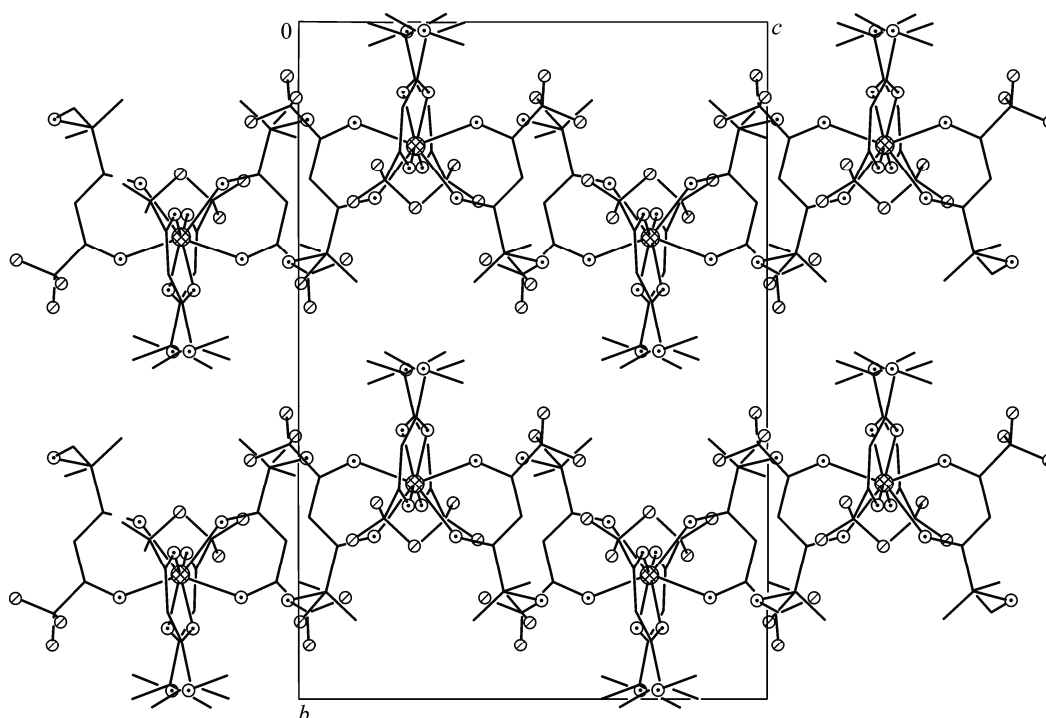


Рис. 2. Проекция структуры на плоскость *a*

дер-ваальсовы контакты. Упаковка молекул разная за счет отличающихся концевых заместителей. Этим определяется и различие в свойствах этих двух близких по составу и строению комплексов. В структуре ZrL_4 несмотря на наличие метокси-групп не наблюдается межмолекулярных водородных связей и кратчайшее расстояние между атомами циркония больше, чем в структуре $Zr(pta)_4$ [4]. Наблюдается только стерический эффект метокси-группы: ZrL_4 с менее плотной упаковкой молекул имеет меньшую температуру плавления. Температуры сублимации в вакууме для этих комплексов близки ~ 140 °С. Оба имеют очень близкие ТГ кривые и переходят в газовую фазу после плавления без остатка, что указывает на их близкую летучесть. Таким образом, можно сделать вывод, что замена одного метила в *трет*-бутильном заместителе лиганда на метокси-группу приводит к увеличению объема молекулы, что увеличивает расстояния между центральными атомами. Данное структурное отличие влияет на температуру плавления и слабо сказывается на летучести в серии однотипных комплексов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 15-03-06588а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jones A.C. // J. Mater. Chem. – 2002. – **12**. – P. 2576.
2. Морозова Н.Б., Игуменов И.К., Юшина И.В., Аюпов Б.М., Лисойван В.И. // Неорган. материалы. – 1993. – **29**, № 7. – С. 949.
3. Морозова Н.Б., Игуменов И.К., Митькин В.Н., Краденов К.В., Потапова О.Г., Лазарев В.Б., Гринберг Я.Х. // Журн. неорган. химии. – 1989. – **34**, № 5. – С. 1193.
4. Жерикова К.В., Морозова Н.Б., Куратьева Н.В., Байдина И.А., Стабников П.А., Игуменов И.К. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 3. – С. 555. (Zherikova K.V., Morozova N.B., Kurat'eva N.V., Baidina I.A., Stabnikov P.A., Igumenov I.K. // J. Struct. Chem. – 2007. – **48**. – P. 513.)
5. Быков А.Ф., Игуменов И.К., Лисойван В.И., Асанов И.П., Юшина И.В., Аюпов Б.М. // Журн. неорган. химии. – 1994. – **39**, № 12. – С. 2053.
6. Morozova N.B., Sysoev S.V., Igumenov I.K., Golubenko A.N. // J. Thermal Anal. – 1996. – **53**. – P. 1367.
7. Zherikova K.V., Morozova N.B., Zelenina L.N., Sysoev S.V., Chusova T.P., Igumenov I.K. // J. Therm. Anal. Calorim. – 2008. – **92**. – P. 729.
8. Sheldrick G. SHELX-97, Program for X-ray Crystal Structure Refinement, Release 97-1. – University of Göttingen, Göttingen, 1997.