

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.411:547.442

СТРУКТУРЫ ДВУХ КОМПЛЕКСОВ НЕОДИМА(III) И ГОЛЬМИЯ(III) С ДИПИВАЛОИЛМЕТАНОМ

П.А. Стабников¹, С.А. Мосягина^{1,2}, К.В. Жерикова¹,
И.В. Корольков^{1,2}, Н.В. Первухина^{1,2}, Н.Б. Морозова¹

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: stabnik@niic.nsc.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 20 декабря 2016 г.

Методом РСА изучено строение двух комплексов лантаноидов (Ln = Nd, Ho) с дипивалоилметаном (Hdpm) при 150(2) К. Кристаллографические данные для [Nd(dpm)₃]₂: пр. гр. *P*2₁/*n*, *a* = 12,3281(3), *b* = 27,8118(6), *c* = 21,9035(5) Å, β = 105,241(1)°, *V* = 7245,8(3) Å³, *Z* = 4, *R* = 0,0333; для [Ho(dpm)₃]₂: пр. гр. *P*2₁/*n*, *a* = 12,2067(6), *b* = 27,5626(13), *c* = 21,8624(10) Å, β = 105,188(1)°, *V* = 7098,6(6) Å³, *Z* = 4, *R* = 0,0321. Обе структуры молекулярные, построены из нейтральных димерных молекул [Ln(dpm)₃]₂. Термогравиметрические исследования показали, что летучесть Ln(dpm)₃ возрастает в ряду от [La(dpm)₃]₂ до Yb(dpm)₃.

DOI: 10.26902/JSC20170832

Ключевые слова: дипивалоилметанаты Ln(III), кристаллическая структура, термогравиметрия.

Одно из основных практических применений β-дикетонатов металлов — использование данных соединений или их производных в процессах химического осаждения из газовой фазы (MOCVD) для получения различных функциональных слоев. Возросший в последнее время интерес к β-дикетонатам лантаноидов связан с перспективой их использования в процессах MOCVD в качестве допантов для получения термобарьерных керамических покрытий (ТБП) новых составов с повышенными эксплуатационными характеристиками на лопатки газовых турбин V—VI поколений [1]. При этом существенное влияние на состав получаемых композиционных покрытий оказывают термические свойства прекурсоров, в частности, их летучесть и стабильность, которые, в свою очередь, зависят от структурных характеристик вещества.

Поиск в Кембриджской базе структурных данных (КБСД) показал, что для дипивалоилметанатов лантаноидов (Ln(dpm)₃) кристаллы комплексов легких лантаноидов (от Ln до Dy) построены из димерных молекул [Ln(dpm)₃]₂ (моноклинная сингония, пр. гр. *P*2₁/*n*), в то время как для соединений тяжелых лантаноидов (от Tb до Lu) характерно мономолекулярное строение типа Ln(dpm)₃ (ромбическая сингония, пр. гр. *P*mn2₁). В работе [2] установлено, что для комплексов Tb и Dy из гептановых растворов образуются кристаллы моноклинной сингонии, а при сублимации — ромбической. Для соединений [Nd(dpm)₃]₂ и [Ho(dpm)₃]₂ известны только кристаллографические данные. Данная работа посвящена структурному исследованию комплексов Nd(III) и Ho(III) с дипивалоилметаном.

Экспериментальная часть. При разработке синтеза руководствовались тремя методами, описанными в литературе [3—5]. Исходными реагентами служили кристаллогидраты хлоридов лантаноидов, чистотой не менее 99 %, дипивалоилметан производства фирмы ДАЛХИМ,

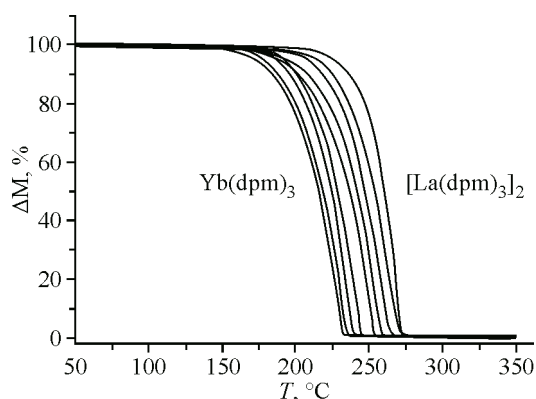


Рис. 1. Кривые потери массы дипивалоилметанатов лантаноидов(III) от La до Yb

чистотой не менее 99 %, и NaOH (ЧДА). Синтез комплексов проводили по следующей методике: 0,81 г (2,2 ммоль) $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворили в смеси вода:ацетон (1:2) и добавили 0,26 г (6,6 ммоль) NaOH, растворенного в воде. Получившийся осадок отделили на бумажном фильтре, промыли смесью вода:ацетон (1:2), а затем ацетоном. Творожистый осадок добавили к 1,1 г (6,0 ммоль) Hdpm , помещенного в выпарную чашку. После высыхания сме-

си осадки промыли хлороформом, фильтрат упарили в токе сухого азота. Полученные продукты очищали вакуумной сублимацией ($3 \cdot 10^{-2}$ Торр, 200 °С). Выход 80 %. Комплексы хорошо растворимы в большинстве органических растворителей. Результаты элементного анализа на С, Н получены на приборе Carlo-Erba 1106. Для $[\text{Nd}(\text{dpm})_3]_2$ найдено, мас. %: С 57,3, Н 8,3; для $\text{C}_{33}\text{H}_{57}\text{O}_6\text{Nd}$ рассчитано, мас. %: С 57,11, Н 8,28. Для $[\text{Ho}(\text{dpm})_3]_2$ найдено, мас. %: С 55,5, Н 7,9; для $\text{C}_{33}\text{H}_{57}\text{O}_6\text{Ho}$ рассчитано, мас. %: С 55,46, Н 8,04. Температуры плавления комплексов согласуются с данными работы [3]. Монокристаллы $[\text{Nd}(\text{dpm})_3]_2$ (I) и $[\text{Ho}(\text{dpm})_3]_2$ (II) получены при медленном испарении гептановых растворов комплексов в атмосфере азота.

Термогравиметрические исследования проводили с использованием микротермовесов TG 209 F1 Iris® фирмы NETZSCH. Условия проведения экспериментов: масса навески ~7 мг, алюминиевый тигель, атмосфера гелия, скорость потока газа 60 мл/мин, скорость нагрева 10 град./мин. Обработку результатов проводили с использованием стандартного пакета программного обеспечения Proteus Analysis [6]. Результаты термогравиметрических измерений представлены на рис. 1. Показано, что летучесть дипивалоилметанатов лантаноидов увеличивается от $[\text{La}(\text{dpm})_3]_2$ к $\text{Yb}(\text{dpm})_3$. Это можно объяснить димерным строением комплексов легких лантаноидов и мономерным строением комплексов тяжелых лантаноидов.

Рентгенофазовый анализ (РФА) 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). Порошки растирали и наносили на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы, покрытую тонким слоем вазелинового масла. В качестве внешнего эталона использовали образец поликристаллического кремния, приготовленный аналогично. Дифрактограммы образцов $[\text{Nd}(\text{dpm})_3]_2$ и $[\text{Ho}(\text{dpm})_3]_2$ полностью индицируются по монокристалльным данным, т.е. образцы однофазны.

Рентгеноструктурный эксперимент для комплексов проведен при температуре 150 К по стандартной методике на автоматическом дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex с детектором 4K CCD с использованием излучения MoK_α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор). Поглощение учтено полуэмпирически, опираясь на интенсивности эквивалентных рефлексов (SADABS) [7]. Структура расшифрована прямым методом [8] и уточнена полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов с использованием комплекса программ SHELX97 [9, 10]. Атомы водорода локализованы геометрически и уточнены в приближении жесткого тела. Атомы С и Н одной из *t*-Ву-групп в I разупорядочены в двух положениях. Детали дифракционного эксперимента и основные кристаллографические данные: $\text{C}_{66}\text{H}_{114}\text{Nd}_2\text{O}_{12}$, $M = 1388,05$, сингония моноклинная, пр. гр. $P2_1/n$, $a = 12,3281(3)$, $b = 27,8118(6)$, $c = 21,9035(5) \text{ \AA}$, $\beta = 105,241(1)^\circ$, $V = 7245,8(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 1,272 \text{ г/см}^3$, $\mu = 1,470 \text{ мм}^{-1}$, $S = 1,000$, $R_1 = 0,0333$ для 8936 отражений с $I > 2\sigma_I$, $wR_2 = 0,0893$ для 10629 независимых отражений. Детали дифракционного эксперимента и основные кристаллографические данные: $\text{C}_{66}\text{H}_{114}\text{Ho}_2\text{O}_{12}$, $M = 1429,43$, сингония моноклинная, пр. гр. $P2_1/n$, $a = 12,2067(6)$, $b = 27,5626(13)$, $c = 21,8624(10) \text{ \AA}$, $\beta = 105,188(1)^\circ$, $V = 7098,6(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 1,338 \text{ г/см}^3$, $\mu = 2,266 \text{ мм}^{-1}$, $S = 0,870$, $R_1 = 0,0321$ для 15886 отражений с $I > 2\sigma_I$, $wR_2 = 0,0792$ для 19295 независимых отра-

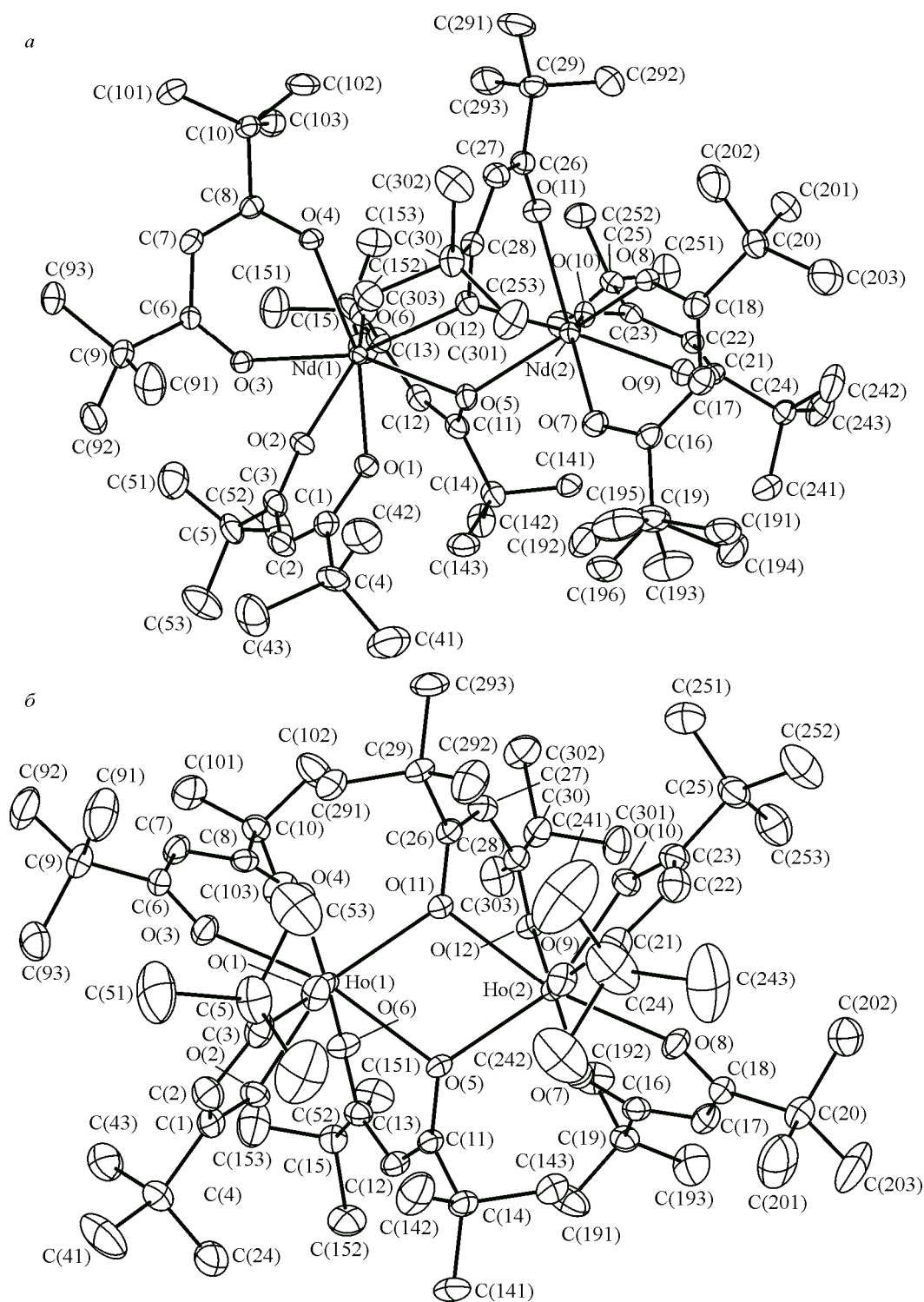


Рис. 2. Структура молекул $[\text{Nd}(\text{dpm})_3]_2$ (*a*) и $[\text{Ho}(\text{dpm})_3]_2$ (*b*) с нумерацией атомов и эллипсоидами тепловых колебаний (50 %) (атомы водорода не приведены)

жений. Полные таблицы межатомных расстояний и валентных углов, координаты атомов и параметры атомных смещений для $[\text{Nd}(\text{dpm})_3]_2$ и $[\text{Ho}(\text{dpm})_3]_2$ депонированы в КБСД (CCDC 1520166 и CCDC 1520165).

Описание кристаллической структуры. Комплексы $[\text{Nd}(\text{dpm})_3]_2$ (**I**) и $[\text{Ho}(\text{dpm})_3]_2$ (**II**) изоструктурны исследованным ранее комплексам $[\text{Pr}(\text{dpm})_3]_2$ [2], $[\text{Gd}(\text{dpm})_3]_2$ [11], $[\text{Eu}(\text{dpm})_3]_2$

[12], [Tb(dpm)₃]₂ [12] и [La(dpm)₃]₂ [13]. Кристаллические структуры **I** и **II** молекулярные, состоят из дискретных димерных молекул [Ln(dpm)₃]₂ (рис. 2, а, б). Два dpm-лиганда координированы к атомам металла(III) бидентатным способом, а два других — бидентатно-циклическим способом, т.е. являются мостиками между двумя атомами металла. Таким образом, атом металла(III) координирует семь атомов кислорода с образованием координационного полиэдра в виде искаженной одношапочной тригональной призмы. Димерная структура образуется из двух таких призм с общей гранью, атомы металла находятся на расстоянии 4,0322(3) и 3,8902(2) Å для соединений **I** и **II** соответственно. Длины связей М—О (Nd—О 2,456(3)—2,494(3) и Ho—О 2,352(2)—2,412(2) Å) с мостиковыми атомами кислорода длиннее, чем расстояния между атомами металла и атомами кислорода хелатных лигандов (Nd—О 2,248(2)—2,316(2) и Ho—О 2,336(2)—2,398(3) Å). Длины связей в dpm-лигандах следующие: О—С 1,242(5)—1,323(5), C(sp²)—C(sp²) 1,381(6)—1,419(6), C(sp²)—C(sp³) 1,530(5)—1,563(6), C(sp³)—C(sp³) 1,489(8)—1,550(7) Å для **I** и О—С 1,249(3)—1,322(3), C(sp²)—C(sp²) 1,382(4)—1,430(4), C(sp²)—C(sp³) 1,529(4)—1,550(5), C(sp³)—C(sp³) 1,467(9)—1,544(6) Å для **II**. Два dpm-лиганда — [O(1),O(2),C(1)—C(3)] (1), [O(3),O(4),C(11)—C(13)] (2) и [O(7),O(8),C(16)—C(18)] (4), [O(9),O(10),C(21)—C(23)] (5) в координационном окружении атомов металла практически плоские (отклонения атомов от среднеквадратичной плоскости цикла не превышают 0,04 Å), третий dpm-лиганд — [O(5),O(6),C(6)—C(8)] (3) и [O(11),O(12),C(26)—C(28)] (6) имеет конформацию *софы*: углы перегиба по линиям O(5)...O(6) и O(11)...O(12) составляют 38,8 и 38,8° для **I** и 39,2 и 40,5° для **II**. Лиганды расположены друг к другу под углами: 1/2 96,6, 1/3 68,9, 2/3 80,1, 4/5 101,4, 4/6 68,1, 5/6 78,7° для **I** и 1/2 98,3, 1/3 69,8, 2/3 80,7, 4/5 104,2, 4/6 80,5, 5/6 69,4°. Длины связей и валентные углы в комплексах [Nd(dpm)₃]₂ и [Ho(dpm)₃]₂ хорошо согласуются с данными для подобных соединений [14].

Синтез и рентгеноструктурное исследование дипивалоилметаната неодима выполнены при поддержке гранта РФФ № 16-19-10325, дипивалоилметаната гольмия — при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований № 14-03-00386а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Krämer S., Yang J., Johnson C.A., Levi C.G. // J. Am. Ceram. Soc. – 2006. – **89**. – P. 3167 – 3175.
2. Erasmus C.S., Boeyens J.C.A. // Acta Cryst. – 1970. – **B26**. – P. 1843 – 1854.
3. Eisentraut K.J., Sievers R.E. // J. Am. Chem. Soc. – 1965. – **87**. – P. 5254.
4. Gleizes A., Sans-Lenain S., Medus D. et al. // Inorg. Chim. Acta. – 1993. – **209**. – P. 47.
5. Стабников П.А., Жаркова Г.И., Смоленцев А.И. и др. // Журн. структур. химии. – 2011. – **52**, № 3. – С. 577 – 584.
6. NETZSCH Proteus Thermal Analysis V.4.8.1. – NETZSCH-Gerätebau – Bayern, Germany, 2005.
7. Bruker AXS Inc., APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), and SADABS (Version 2.11), Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA, 2004.
8. Burla M.C., Caliendo R., Carrozzini B. et al. // Appl. Crystallogr. – 2015. – **48**. – P. 306 – 309.
9. Sheldrick G.M. SHELX97, Release 97-2, University of Göttingen, Germany, 1998.
10. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**. – P. 112 – 122.
11. Baxter I., Drake S.R., Hursthouse M.B. et al. // Inorg. Chem. – 1995. – **34**. – P. 1384 – 1394.
12. Стабников П.А., Корольков И.В., Первухина Н.В. и др. // Журн. общей химии. – 2015. – **85**, № 1. – С. 144 – 153.
13. Лю Юйхань, Мосягина С.А., Стабников П.А. и др. // Журн. структур. химии. – 2017. – **58**, № 4. – С. 871 – 875.
14. Allen F.H., Kennard O., Watson D.G. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. – 1987. – P. S1 – S19.