

УДК 541,49+546,98+547,442+548,737

**НОВЫЕ ЛЕТУЧИЕ КОМПЛЕКСЫ Ni(II) И Pd(II) НА ОСНОВЕ
2,2,6,6-ТЕТРАМЕТИЛ-3-АМИНО-4-ГЕПТЕН-5-ОНА: СВОЙСТВА, СТРУКТУРА**

© 2008 Г.И. Жаркова*, И.А. Байдина, П.А. Стабников

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 25 июля 2007 г.*

Получены новые летучие β -иминокетонатные комплексы Ni(L)₂ и Pd(L)₂. В качестве HL использован β -аминовинилкетон — C(CH₃)₃C(NH₂)CHC(O)C(CH₃)₃. Описан синтез, приведены данные элементного анализа, ИК спектров, ДТА. Проведено исследование комплексов методами РФА и РСА. Структуры соединений молекулярные, построены из *транс*-комплексов, установлена их изоструктурность. Координация центральных атомов плоско-квадратная, реализуется координационный узел (MO₂N₂). Расстояния M—O, M—N и валентные хелатные углы N—M—O в соединениях равны, их значения составляют 1,834, 1,848 Å, 94,2° для комплекса Ni(L)₂ и 1,972, 1,975 Å, 92,4° для комплекса Pd(L)₂.

Ключевые слова: β -иминокетонаты, никель(II), палладий(II), летучесть, структура.

Интерес к исследованию летучих β -дикетонатов металлов объясняется возможностью их использования для решения технологических задач, связанных с получением металлических покрытий различного функционального назначения методом химического осаждения из газовой фазы (метод MO CVD) [1]. Важнейшим свойством соединений этого класса являются летучесть и термическая устойчивость, которые для одного и того же металла могут изменяться в значительных пределах в зависимости от состава и строения используемого лиганда. Умение прогнозировать и улучшать эти свойства путем использования для синтеза комплексов лигандов определенного состава является одной из важных задач в этой области исследований. Для летучих β -дикетонатов Ni(II) общей формулы Ni (R¹—CO—CH—CO—R²)₂ выбор соответствующих R¹ и R² является определяющим, так как для комплексов Ni(II) характерно образование олигомеров [2], которые не обладают заметной летучестью. Процесса димеризации можно избежать при использовании β -дикетонатов с объемными концевыми заместителями. Например, комплекс Ni(dpm)₂ на основе дипивалоилметана, где R¹=R²=C(CH₃)₃, является мономерным, имеет плоско-квадратное строение и обладает хорошими характеристиками по летучести [3, 4]. Получение мономерных бис-хелатных комплексов Ni(II) возможно также при использовании в качестве лигандов β -аминовинилкетонатов [5]. В этом случае имеющийся в хелатном цикле атом водорода NH-группы оказывается в непосредственной близости от центрального атома металла и создает стерические препятствия к образованию олигомерных форм. Что касается летучих β -иминокетонатных комплексов Pd(II), то они, в отличие от β -дикетонатов Pd(II), до настоящего времени практически не изучены.

В настоящей работе описан синтез, свойства и проведено рентгеноструктурное исследование двух новых летучих комплексов Ni(L)₂ и Pd(L)₂. В качестве HL использовали 2,2,6,6-тетраметил-3-амино-4-гептен-5-он — C(CH₃)₃C(NH₂)CHC(O)C(CH₃)₃ (далее в тексте H(i-dpm)).

* E-mail: zharkova@che.nsk.su

Используемый для синтеза β -аминовинилкетон является (O,N)-хелатным аналогом такого β -дикетона как дипивалоилметан (Hdpm) и впервые использован нами в работе [6] для синтеза летучего комплекса $\text{Cu}(\text{i-dpm})_2$. Структура лиганда депонирована в Кембриджскую базу структурных данных (CCD C 249230) [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез $\text{Ni}(\text{i-dpm})_2$ — $\text{Ni}[\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{NH})\text{CHC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$ — бис(2,2,6,6-тетраметил-3-имино-4-гептен-5-онато)никеля(II). Навеску $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 г, 4,2 ммоль) растворяли в 50 мл этанола и приливали к нему раствор калиевой соли лиганда, предварительно полученный из 0,47 г (8,4 ммоль) KOH и 1,64 г (8,4 ммоль) лиганда $\text{H}(\text{i-dpm})$ в 20 мл этанола. Реакционную смесь нагревали на водяной бане при 60 °С при постоянном перемешивании. Постепенно раствор обесцвечивался и выделялся осадок темно-красного цвета. Растворитель выпаривали полностью, сухой остаток растворяли в хлороформе. Продукт, выделенный из хлороформа, очищали сублимацией в вакууме ($P = 10^{-2}$ мм рт. ст.) при температуре 180 °С. Выход сублимированного продукта составлял 1,47 г (83 %). Комплекс представляет собой темно-красный мелкокристаллический порошок, $T_{\text{пл}} = >260$ °С, хорошо растворяется в обычных органических растворителях. Данные химического анализа: найдено, %: С 62,24, Н 9,61, N 6,54; для $\text{Ni C}_{22}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_2$ вычислено, %: С 62,41, Н 9,45, N 6,61.

Синтез $\text{Pd}(\text{i-dpm})_2$ — $\text{Pd}[\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{NH})\text{CHC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$ — бис(2,2,6,6-тетраметил-3-имино-4-гептен-5-онато)палладия(II). Навеску PdCl_2 (1 г, 5,6 ммоль) помещали в аммиачный раствор (25 мл воды и 25 мл концентрированного раствора аммиака), по мере растворения PdCl_2 окраска раствора менялась от розовой до желтой. Раствор нагревали на водяной бане до полного обесцвечивания, следя за тем, чтобы pH раствора оставался сильно щелочным. После этого в реакцию добавляли калиевую соль лиганда, приготовленную из 0,63 г (11,2 ммоль) KOH и 2,07 г (11,2 ммоль) лиганда $\text{H}(\text{i-dpm})$ в 20 мл этанола и продолжали нагревание. Образование хелатного комплекса происходит медленно, появление осадка начиналось при pH 7—8, реакция в этих условиях длится не менее 5 ч. Осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили на воздухе и растворяли в бензоле. Продукт, выделенный из бензола, очищали сублимацией в вакууме ($P = 10^{-2}$ мм рт. ст.) при $T = 160$ °С. Выход сублимированного продукта составлял 1,85 г (70 %). Комплекс представляет собой кристаллический порошок желто-оранжевого цвета, $T_{\text{пл}} = 270$ °С, хорошо растворяется в обычных органических растворителях. Данные химического анализа: найдено, %: С 56,29, Н 8,42, N 6,22; для $\text{Pd C}_{22}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_2$ вычислено, %: С 56,10, Н 8,56, N 5,95.

ИК спектры комплексов в области 400—3800 cm^{-1} записывали на спектрометре Scimitar FTS-2000 в таблетке KBr.

Термическое исследование проводили при нагревании комплексов в атмосфере гелия на дериватографе Q-1000 (F.PAULIK, J.PAULIK, L.Erdey). Условия съемки: нагрев до 500 °С ($\Delta T = \pm 5$ °С), скорость 10 °С/мин, ток газа 150 мл/мин, навеска 100 мг, тигель стандартный открытый.

Рентгенографическое исследование полученных соединений проведено на дифрактометре ДРОН-3М ($R = 192$ мм, CuK_α -излучение, Ni-фильтр, детектор сцинтилляционный с амплитудной дискриминацией) в области углов 2θ от 5 до 50° при комнатной температуре. Индексирование дифрактограмм, выполненное по данным исследования монокристаллов, свидетельствует об однофазности полученных соединений.

Рентгеноструктурное исследование. Монокристаллы соединений $\text{Pd}(\text{i-dpm})_2$ и $\text{Ni}(\text{i-dpm})_2$ для РСА выращены медленной сублимацией в вакууме.

Параметры элементарных ячеек и экспериментальные интенсивности для расшифровки кристаллических структур $\text{Ni}(\text{i-dpm})_2$ и $\text{Pd}(\text{i-dpm})_2$ измерены на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенный двухкоординатным CCD-детектором (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор). Кристаллографические характеристики исследованных соединений и параметры проведенных экспериментов приведены в табл. 1. Структу-

Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного эксперимента

Параметр	(Pd(i-dpm) ₂)	Ni(i-dpm) ₂
Эмпирическая формула	C ₂₂ H ₄₀ N ₂ O ₂ Pd	C ₂₀ H ₄₀ N ₂ O ₂ Ni
Формульный вес	470,96	423,3
Температура, К	100(2)	150(2)
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	9,8957(3), 11,9288(4), 11,2420(3)	9,937(2), 11,889(2), 11,040(2)
α , β , γ , град.	90, 110, 3210(10), 90	90, 110, 18(3), 90
Объем, Å ³	1244,46(7)	1224,2(4)
<i>Z</i>	2	2
<i>d</i> _{выч.} , г/см ³	1,257	1,148
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	0,762	0,809
<i>F</i> (000)	496	460
Размер кристалла, мм	0,17 × 0,16 × 0,09	0,20 × 0,16 × 0,15
Область съемки, θ , град.	2,37—30,93,97	2,38—28,26
Диапазон <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -11 ≤ <i>l</i> ≤ 14
<i>I</i> _{<i>hkl</i>} измер. / <i>I</i> _{<i>hkl</i>} независ.	9283 / 3417 [<i>R</i> _{int} = 0,025]	5031 / 1593 [<i>R</i> _{int} = 0,0237]
Полнота сбора данных по $\theta = 25,00^\circ$	99,5 %	52,7 %
Макс. и мин. пропускание	0,9346 и 0,8814	0,8883 и 0,8549
Метод уточнения	Полноматричный МНК по <i>F</i> ²	Полноматричный МНК по <i>F</i> ²
Число рефл. / огр. / параметров	3417 / 0 / 204	1593 / 0 / 135
GOOF для <i>F</i> ² <i>hkl</i>	1,037	1,083
<i>R</i> (<i>I</i> > 2 σ _{<i>I</i>})	<i>R</i> 1 = 0,0291, <i>wR</i> 2 = 0,0691	<i>R</i> 1 = 0,0270, <i>wR</i> 2 = 0,0716
<i>R</i> (<i>I</i> _{изм.})	<i>R</i> 1 = 0,0459, <i>wR</i> 2 = 0,0740	<i>R</i> 1 = 0,0282, <i>wR</i> 2 = 0,0722
Макс. и мин. остаточной электронной плотности, е/Å ³	0,734 и -0,435	0,398 и -0,221

ры решены прямым методом и уточнены в анизотропном (изотропном для Н) приближении. Положения атомов водорода для комплекса Ni(II) взяты из разностного синтеза, для комплекса Pd(II) заданы геометрически. Координаты базисных неводородных атомов приведены в табл. 2, основные межатомные расстояния и валентные углы исследованных комплексов — в табл. 3. Все расчеты проведены по комплексу программ SHELX-97 [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез. Комплексы получены по оригинальным вышеописанным методикам, в условиях, исключающих процесс гидролиза используемого β -аминовинилкетона, который легко подвергается кислотному гидролизу уже при pH 2, превращаясь при этом в β -дикетон [6]. Поэтому для синтеза Ni(i-dpm)₂ использовали не свободный лиганд, а его калиевую соль. Комплекс Pd(i-dpm)₂ получали по вновь разработанной методике. В качестве исходной соли палладия использован PdCl₂, реакция идет в аммиачной среде через стадию образования промежуточного тетраамминпалладохлорида, который далее взаимодействует с лигандом с образованием хелатного комплекса Pd(L)₂.

ИК спектры комплексов имеют большое сходство как по числу полос, так и по соотношению их интенсивностей, что косвенно подтверждает принадлежность этих бис-хелатных ком-

Т а б л и ц а 2

Координаты атомов и изотропные параметры атомных смещений, Å²

Атом	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i> _{экв}
Комплекс Pd(i-dpm) ₂				
Pd(1)	0,5000	0,0000	1,0000	0,01352(7)
O(1)	0,37523(16)	0,00740(11)	1,10366(15)	0,0193(3)
N(1)	0,3743(2)	0,11471(14)	0,88881(17)	0,0157(4)
C(1)	0,3944(2)	-0,05048(16)	1,20648(19)	0,0171(4)
C(3)	0,5045(2)	-0,12655(17)	1,2598(2)	0,0186(4)
C(2)	0,3849(2)	0,15811(16)	0,78693(19)	0,0174(4)
C(4)	0,2781(2)	-0,02635(17)	1,2640(2)	0,0196(4)
C(5)	0,2746(2)	0,24716(17)	0,7128(2)	0,0198(4)
C(41)	0,2748(3)	0,1010(2)	1,2850(3)	0,0273(5)
C(42)	0,3007(3)	-0,0860(2)	1,3901(2)	0,0275(5)
C(43)	0,1332(3)	-0,0639(2)	1,1667(3)	0,0276(5)
C(51)	0,3562(3)	0,3553(2)	0,7040(3)	0,0433(7)
C(52)	0,1645(3)	0,2781(3)	0,7771(3)	0,0402(7)
C(53)	0,1908(4)	0,2027(3)	0,5801(3)	0,0473(8)
Комплекс Ni(i-dpm) ₂				
Ni(1)	1,0000	0,0000	1,0000	0,01600(14)
O(1)	1,11403(16)	0,0113(14)	0,90063(15)	0,0194(18)
N(1)	1,1192(2)	0,10727(16)	1,10432(18)	0,0182(4)
C(1)	1,0997(2)	-0,0462(2)	0,7945(2)	0,0192(4)
C(2)	1,1151(3)	0,1530(2)	1,2106(2)	0,0193(4)
C(3)	1,0073(3)	0,1227(2)	1,2622(2)	0,0220(5)
C(4)	1,2182(2)	-0,0190(3)	0,7398(2)	0,0176(11)
C(41)	1,2015(3)	-0,0771(2)	0,6127(3)	0,0291(5)
C(42)	1,2178(3)	0,1097(3)	0,7194(3)	0,0342(6)
C(43)	1,3619(3)	-0,0539(3)	0,8416(3)	0,0349(6)
C(5)	1,2290(3)	0,2419(3)	1,2816(3)	0,0247(6)
C(51)	1,1504(4)	0,3501(3)	1,2932(5)	0,0613(12)
C(52)	1,3140(5)	0,1969(4)	1,4152(3)	0,0671(14)
C(53)	1,3300(5)	0,2705(4)	1,2136(4)	0,0446(10)

Примечание. U_{eq} определяется как одна треть следа ортогонализованного U_{ij} тензора.

плексов Ni и Pd к одной пространственной изомерной форме. Характерной особенностью спектров является наличие двух сильных полос поглощения, подтверждающих хелатный тип связи металла с бидентатно-связанным лигандом. В спектре комплекса Ni(i-dpm)₂ эти полосы лежат в области 1587 и 1497 см⁻¹, а в случае комплекса Pd(i-dpm)₂ – в области 1592 и 1513 см⁻¹, они ответственны за колебания ν(C—O) координированной карбонильной группы. Менее интенсивные полосы в области 1470—1430 см⁻¹ для этих комплексов следует отнести к валентному колебанию связи (C—C) хелатного кольца [9]. В каждом спектре имеется очень интенсивная широкая полоса в области 2960 см⁻¹, ответственная за валентные колебания C—H трет-бутильных групп лиганда. Сильная узкая полоса поглощения в области 3366 см⁻¹ для Ni(i-dpm)₂ и в области 3372 см⁻¹ для Pd(i-dpm)₂ ответственна за валентные колебания NH-группы в каждом из этих соединений [10].

Термическое исследование показало, что в условиях съемки оба комплекса ведут себя практически одинаково. На кривых ДТА при температуре ~270 °C наблюдаются эндо-эффекты,

Основные межатомные расстояния d , Å и валентные углы ω , град.

Расстояние	d	Расстояние	d	Угол	ω
Комплекс Pd(i-dpm) ₂					
Pd(1)—O(1)	1,9722(16)	C(1)—C(3)	1,384(3)	O(1)Pd(1)—N(1)#1	92,46(7)
Pd(1)—N(1)	1,9754(17)	C(1)—C(4)	1,531(3)	C(1)—O(1)—Pd(1)	124,91(14)
O(1)—C(1)	1,302(3)	C(3)—C(2)#1	1,419(3)	C(2)—N(1)—Pd(1)	127,63(16)
N(1)—C(2)	1,294(3)	C(2)—C(5)	1,543(3)	O(1)—C(1)—C(3)	125,6(2)
				C(1)—C(3)—C(2)#1	127,3(2)
				N(1)—C(2)—C(3)#1	122,10(19)
Комплекс Ni(i-dpm) ₂					
Ni(1)—O(1)	1,834(2)	C(1)—C(3)#1	1,375(3)	O(1)#1—Ni(1)—N(1)	94,2(4)
Ni(1)—N(1)	1,848(2)	C(1)—C(4)	1,532(3)	C(1)—O(1)—Ni(1)	126,3(7)
O(1)—C(1)	1,322(9)	C(2)—C(3)	1,423(3)	C(2)—N(1)—Ni(1)	129,43(17)
N(1)—C(2)	1,306(3)	C(2)—C(5)	1,549(4)	O(1)—C(1)—C(3)#1	125,2(4)
				N(1)—C(2)—C(3)	121,1(2)
				C(1)#1—C(3)—C(2)	123,7(2)

Примечание. Операторы симметрии используемые для генерации эквивалентных атомов: #1 $-x+1, -y, -z+2$.

связанные с плавлением этих комплексов. С целью проведения сравнительного анализа летучести и термической устойчивости исследуемых комплексов Ni(i-dpm)₂ и Pd(i-dpm)₂, а также ранее изученного нами комплекса Cu(i-dpm)₂ [6] с их (O,O)-хелатными аналогами, на рис. 1 приведены также кривые ТГ для комплексов Ni(dpm)₂, Pd(dpm)₂ и Cu(dpm)₂, полученные в тех же условиях съемки. Анализ термогравиметрических кривых показал, что процесс испарения всех комплексов начинается только после 220 °С, независимо от типа хелатного узла. β-Дикетонатные комплексы Cu, Ni, Pd (см. рис. 1, кривые 1, 2, 3) испаряются на 100 % в температурном интервале ~220—320 °С. Комплексы Ni(i-dpm)₂ и Pd(i-dpm)₂ начинают испаряться при более высокой температуре. Для комплекса Ni(i-dpm)₂ в интервале 250—350 °С происходит 100%-я потеря массы образца за счет сублимации. Однако для комплекса Pd(i-dpm)₂ потеря массы навески составила лишь 88 % из-за частичного разложения, что характерно также и для комплекса Cu(i-dpm)₂, хотя он из рассматриваемых β-иминокетонатов является наиболее летучим (см. рис. 1, кривые 4, 5, 6). Проведенное термоаналитическое исследование показало, что исследуемые новые β-иминокетонаты Ni(II), и Pd(II) обнаруживают хорошие характеристики по термической устойчивости, но менее летучи, чем их O,O-хелатные аналоги.

Описание кристаллических структур транс-Pd(i-dpm)₂ и транс-Ni(i-dpm)₂. Оба соединения изоструктурны, поэтому ниже мы приводим подробное описание структуры только для комплекса палладия.

Структура исследованного соединения молекулярная, основной строительной единицей является изолированный транс-комплекс Pd(i-dpm)₂, строение которого с нумерацией атомов приведено на рис. 2. Атом палладия, расположенный в центре симметрии, имеет слабо искаженную квадратную координацию PdO₂N₂, образованную двумя атомами кислорода и двумя атомами азота двух лигандов. Различие длин связей Pd—O и Pd—N незначительно (соответственно 1,972 и 1,975 Å) и составляет только 0,003 Å, для комплекса Ni разница составляет 0,014 Å. Разница связей O—C и N—C для Pd(i-dpm)₂ также незначительна и составляет 0,008 Å, для комплекса Ni она в два раза больше (0,016 Å). Наибольшее различие (0,035 и 0,048 Å) отмечено для симметричных связей C—C_γ в металлоциклах. В группах C(CH₃)₃ лигандов среднее

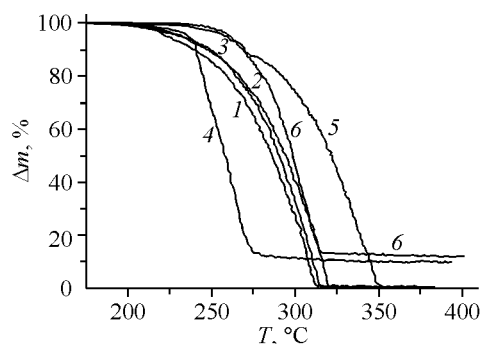


Рис. 1. Термогравиметрические кривые комплексов: $\text{Cu}(\text{dpm})_2$ (1), $\text{Ni}(\text{dpm})_2$ (2), $\text{Pd}(\text{dpm})_2$ (3), $\text{Cu}(\text{i-dpm})_2$ (4), $\text{Ni}(\text{i-dpm})_2$ (5), $\text{Pd}(\text{i-dpm})_2$ (6)

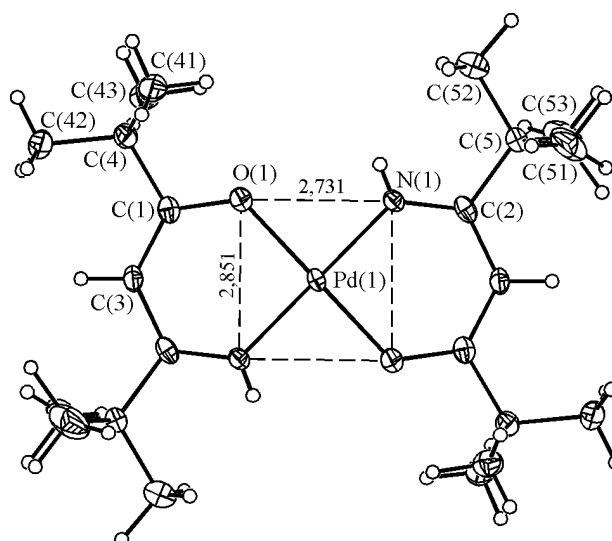


Рис. 2. Строение комплекса $\text{Pd}(\text{i-dpm})_2$

значение длин связей C—C равно 1,537 Å, валентные углы C—C—C меняются в интервале 107,3—114,5°. Хелатный угол O—Pd—N равен 92,4° (для $\text{Ni}(\text{i-dpm})_2$ — 94,2°), угол перегиба металлоцикла по линии O...N составляет 1,1°. Торсионные углы N(1)C(2)C(5)C(52) и C(3)C(1)C(4)C(42), характеризующие развороты заместителей, равны 2,8 и 4,6° соответственно. В целом молекула комплекса за исключением концевых CH_3 -групп имеет практически плоское строение, $\Delta = 0,01$ Å.

Упаковка молекул в кристалле вдоль направления оси Y представлена на рис. 3, все межмолекулярные взаимодействия в структуре относятся к ван-дер-ваальсовым. Квадратное окружение атома Pd дополняется до тетрагонально-бипирамидального атомами водорода CH_3 -групп соседних комплексов, расстояния Pd...H_{Me} составляют 2,88 Å. Каждый комплекс в структуре окружен четырьмя идентичными: на расстояниях между центрами Pd...Pd 8,505 Å (для $\text{Ni}(\text{i-dpm})_2$ — 8,460 Å). В целом кристаллические структуры исследованных β-иминокетонатов *транс*- $\text{Pd}(\text{i-dpm})_2$ и *транс*- $\text{Ni}(\text{i-dpm})_2$ близки к структурам их β-дикетонатных аналогов.

В сводной табл. 4 приведены литературные данные основных кристаллохимических характеристик для $\text{Cu}(\text{dpm})_2$, $\text{Ni}(\text{dpm})_2$, $\text{Pd}(\text{dpm})_2$ и наши данные для $\text{Cu}(\text{i-dpm})_2$, полученные ранее в работе [6], а также аналогичные характеристики для *транс*- $\text{Pd}(\text{i-dpm})_2$ и *транс*- $\text{Ni}(\text{i-dpm})_2$, полученные в настоящей работе. Сравнительный анализ этих данных позволяет сделать следующие выводы. Комплексы $\text{M}(\text{i-dpm})_2$ и $\text{M}(\text{dpm})_2$, где M = Cu, Ni, Pd — изоструктурны, все соединения относятся к моноклинной сингонии и кристаллизуются в пространственной группе $P2_1/c$ (или $P2_1/n$). Замена в лиганде одного атома кислорода на азот не приводит к значительным изменениям стереохимических характеристик комплексов. Расстояние M—O, M—N и хелатный угол O—M—N остаются практически неизменными (см. табл. 4). Несмотря на близкое строение молекул комплексов упаковки их в кристалле несколько отличаются. Угол между нормальными к плоскостям молекул в $\text{Ni}(\text{dpm})_2$

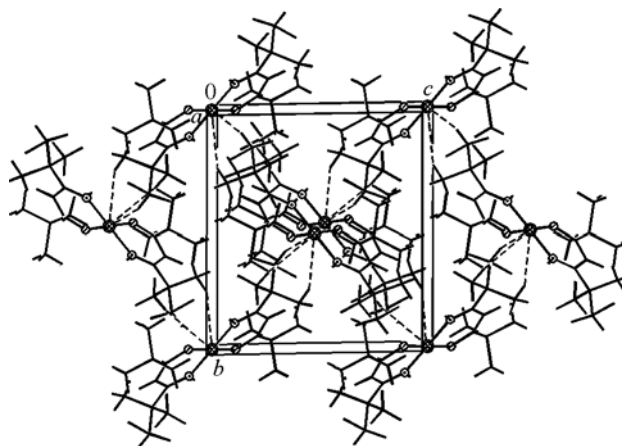


Рис. 3. Упаковка комплексов $\text{Pd}(\text{i-dpm})_2$ (проекция на плоскость 010)

Основные кристаллохимические характеристики комплексов $M(dpm)_2$ и транс- $M(i-dpm)_2$,
где $M = Cu, Ni, Pd$

Комплекс	$a, b, c, \text{Å}$	β , град.	Пр. гр., Z	$V/Z, \text{Å}^3$ $d_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	$M-O, \text{Å}$ $O-M-O_{\text{ср}}, \text{град.}$	$M...M, \text{Å}$	Литература
$Cu(dpm)_2$	10,355(6) 11,019(3) 11,772(6)	113,00(2)	$P2_1/c$ 2	618,2 1,16	1,891(2) 1,901(2) 92,8(1)	$8,062 \times 4;$ $10,355 \times 2$	[7]
$Ni(dpm)_2$	10,215(2) 10,888(2) 11,450(2)	112,327(6)	$P2_1/c$ 2	589,0 1,199	1,832(7) 1,838(8) 94,6(1)	$7,900 \times 4;$ $10,215 \times 2$	Наши данные**
$Pd(dpm)_2$	11,245(3) 12,008(8) 9,851(3)	110,17(3)	$P2_1/n$ 2	624,0	1,966(2) 1,977(2) 93,8(1)	$8,534 \times 4;$ $10,39 \times 2;$	[11]
$Cu(i-dpm)_2$	9,7748(2) 11,9246(3) 11,1926(3)	110,029(1)	$P2_1/n$ 2	612,85 1,160	1,907(1) 1,910(1)* 91,8(1)	$8,486 \times 4;$ $9,775 \times 2$	[6]
$Ni(i-dpm)_2$	9,937(2) 11,889(2) 11,040(2)	110,18(3)	$P2_1/n$ 2	612,1 1,148	1,834(2) 1,848(2)* 94,2(4)	$8,460 \times 4;$ $9,937 \times 2$	Наст. раб.
$Pd(i-dpm)_2$	9,8957(3) 11,9288(4) 11,2420(3)	110,321(1)	$P2_1/n$ 2	622,23 1,257	1,972(2) 1,975(2)* 92,5(1)	$8,505 \times 4;$ $9,896 \times 2$	Наст. раб.

* Расстояние $M-N$.

** Уточнение кристаллической структуры проведено при -150°C , все данные можно получить у авторов.

составляет $44,9^\circ$, в $Ni(i-dpm)_2$, — $87,7^\circ$ (см. рис. 4). В структуре β -иминокетонатов увеличивается расстояние между центрами комплексов в слое с $7,90$ до $8,46 \text{Å}$, а межслоевое расстояние уменьшается с $10,39$ до $9,36 \text{Å}$. Для двух представителей этих рядов, а именно для $Ni(dpm)_2$ и $Ni(i-dpm)_2$, на основе полученных нами монокристалльных данных рассчитаны теоретические дифрактограммы, приведенные на рис. 5, которые заметно различаются вследствие различной упаковки молекул комплексов в кристаллах.

Таким образом, в настоящей работе синтезированы новые летучие комплексы $Ni(II)$ и $Pd(II)$ на основе β -аминовинилкетона 2,2,6,6-тетраметил-3-амино-4-гептен-5-она. Использование указанного лиганда позволило избежать процесса олигомеризации, типичного для β -дикетонатных комплексов $Ni(II)$, и получить с высоким выходом мономерный летучий комплекс. Проведенное кристаллохимическое исследование комплексов $Ni(i-dpm)_2$ и $Pd(i-dpm)_2$ показало, что в слу-

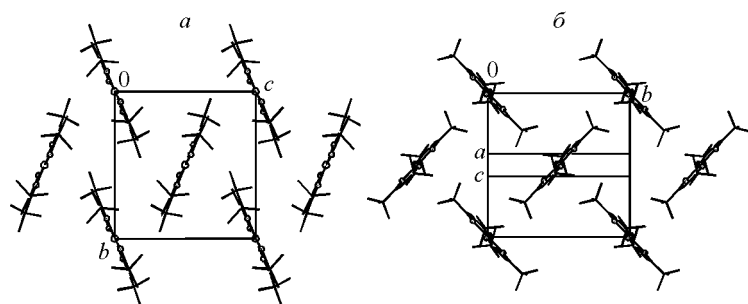


Рис. 4. Упаковка молекул комплексов в слоях: $Ni(dpm)_2$ — a ,
 $Ni(i-dpm)_2$ — b

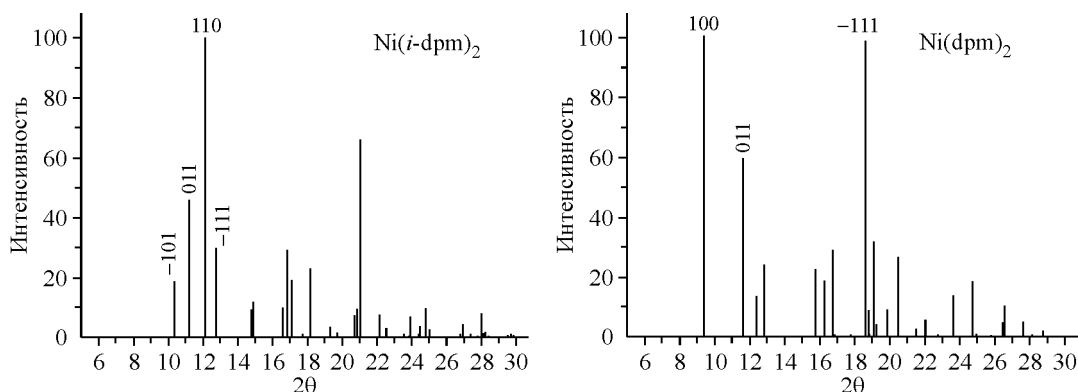


Рис. 5. Теоретические дифрактограммы для комплексов $\text{Ni}(\text{dpm})_2$ и $\text{Ni}(i\text{-dpm})_2$, построенные на основе полученных монокристаллических данных

чае лигандов с симметричными *трет*-бутильными заместителями замена в лиганде одного атома кислорода на азот не приводит к структурному многообразию комплексов. По своим термическим характеристикам исследуемые комплексы также близки к их О,О-хелатным аналогам и могут быть использованы в процессах CVD для получения металлических покрытий никеля и палладия.

В заключение авторы выражают благодарность А.В. Алексею за проведение РФА, Н.В. Куратьевой и Е.В. Пересыпкиной за проведение РСА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *The Chemistry of Metal CVD* / Eds. T.T. Kodas, M.J. Hampden-Smith. – Weinheim, N.Y., Basel, Cambridge, Tokyo: VCH, 1994.
2. Bullen G.J., Masin R., Pauling P. // *Inorg. Chem.* – 1965. – **4**, N 4. – P. 456 – 462.
3. Cotton F.A., Wise J.J. // *Ibid.* – 1966. – **5**, N 7. – P. 1200 – 1207.
4. Игуменов И.К., Чумаченко Ю.В., Земсков С.В. // Проблемы химии и применения β -дикетонатов металлов. – М.: Наука, 1982. – С. 100 – 120.
5. Novak E., Gdaniec M., Gierezyk B., Urbaniak W. // *Polish J. Chem.* – 1999. – **73**, N 11. – P. 1757 – 1762.
6. Stabnikov P.A., Zharkova G.I., Baidina I.A. et al. // *Polyhedron.* – 2007. – (в печати).
7. Allen F., Kennard O. // *Chem. Design Automat. News.* – 1993. – **8**, N 1. – P. 31 – 37.
8. Sheldrick G.M. // SHELX-97-1. Gottingen (Germany): Univ. of Gottingen, 1997.
9. Benke G.T., Nakamoto K. // *Inorg. Chem.* – 1967. – **6**, N 3. – P. 433 – 440.
10. Кросс А. Введение в инфракрасную спектроскопию. – М.: ИЛ, 1961.
11. Baker G.J., Raynor J.B., Smits M.M. et al. // *Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1986. – N 12. – P. 2655 – 2662.