

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.442:115.546.74:541.6

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА НИКЕЛЯ(II) С 2-АМИНО-4-ИМИНО-2-ПЕНТЕНОМ

© 2011 С.И. Доровских\*, К.В. Жерикова, Н.В. Куратьева, Н.Б. Морозова

*Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 9 декабря 2010 г.**С доработки — 17 февраля 2011 г.*

Методом РСА определена структура никеля(II) с 2-амино-4-имино-2-пентеном при температуре 150 К. Кристаллографические данные  $C_{10}H_{18}N_4Ni$ :  $a = 10,9802(3)$ ,  $b = 13,5780(4)$ ,  $c = 8,0935(2)$  Å,  $\beta = 107,304(1)^\circ$ , пр. гр.  $P2_1/c$ ,  $V = 1152,04(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{выч}} = 1,459$  г/см<sup>3</sup>,  $R = 0,0283$ . Структура молекулярная, атом металла координирует четыре атома азота двух лигандов  $\beta$ -диимина. Расстояния Ni—N в  $Ni(NacNac)_2$  лежат в интервале 1,8571—1,8623 Å. В кристалле молекулы связаны только ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями.

**Ключевые слова:** никель(II),  $\beta$ -диимин, рентгеноструктурный анализ.

Использование пленок металлического никеля обусловлено их уникальными свойствами. Устойчивость к окислению, низкое сопротивление и электропроводимость обеспечивают никельсодержащим пленочным материалам широкое применение в промышленности [1—3]. Никелевые пленки используются для металлизации ферритов и различных пластмасс; никель, нанесенный на сталь, является катодным покрытием, а металлический блеск никеля придает изделиям декоративный вид [4—7]. Нанесенные на графит или на нержавеющую сталь никелевые пленки улучшают адгезию с наружным слоем CrN, что используется в ядерной промышленности [8].

Одним из методов формирования тонких покрытий никеля является метод химического осаждения из газовой фазы (CVD), успешная реализация которого зависит от выбора как исходного летучего соединения, так и режимов осаждения покрытий, которые, в свою очередь, определяются на основании физико-химического исследования выбранного вещества.

Известно большое число различных летучих комплексов никеля(II), многие из которых используются в процессах химического осаждения из газовой фазы, с О,О- (салицилаты и их производные [9, 10],  $\beta$ -дикетонаты [11, 12]), S,S- (ксантанаты [13, 14]) и О,N-донорными атомами (иминокетоны [15]).

Настоящая работа посвящена рентгеноструктурному исследованию хелата никеля(II) с N,N-донорными атомами — бис-2-амино-4-имино-2-пентената никеля(II) —  $Ni(NacNac)_2$ .

Синтез данного соединения описан в работе [16]. Там же приведены данные элементного анализа и температура плавления. Рентгеноструктурное исследование  $Ni(NacNac)_2$  не проводилось.

**Экспериментальная часть.** Синтез  $Ni(NacNac)_2$  осуществляли по методике [16], модифицированной нами [17] с целью увеличения выхода конечного продукта. Все операции проводили в инертной атмосфере с использованием стандартной техники Шленка. Продукт синтеза очищали вакуумной сублимацией при  $p = 10^{-4}$  Торр и  $t = 120$  °С. Выход после очистки 70%. Соединение представляет собой кристаллическое вещество темно-красного цвета, нераствори-

\* E-mail: reter16@yandex.ru

Кристаллографические данные и условия эксперимента Ni(NacNac)<sub>2</sub>

Формула	Ni(CH <sub>3</sub> C(NH)CHC(NH)CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Стехиометрическая формула	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> Ni
Молекулярный вес	252,99
Температура, К	150(2)
Длина волны, Å	0,71073
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Параметры ячейки: <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å; β, град.	10,9802(3), 13,5780(4), 8,0935(2); 107,304(1)
Объем, Å <sup>3</sup> ; <i>Z</i>	1152,04(5); 4
Плотность (расчетная), г/см <sup>3</sup>	1,459
Коэффициент поглощения, мм <sup>-1</sup>	1,658
<i>F</i> (000)	536
Размер кристалла, мм	0,42×0,17×0,10
Область θ, град.	2,45—36,37
Диапазон <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -22 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -6 ≤ <i>l</i> ≤ 13
Число измерен. / независ. рефлексов	14372 / 5496 [ <i>R</i> (int) = 0,0167]
Полнота сбора данных по θ = 25,0°, %	99,5
Макс. и мин. пропускание	0,9665 и 0,9284
Число рефлексов / огр. / параметров	5496 / 0 / 140
<i>S</i> -фактор по <i>F</i> <sup>2</sup>	1,060
<i>R</i> -фактор [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0283, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0764
<i>R</i> -фактор (все данные)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0392, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0799
Макс. и мин. остаточной эл. плотности, е/Å <sup>3</sup>	0,577 и -0,430

мое в воде и хорошо растворимое в обычных органических растворителях, *t*<sub>пл</sub> 247—249 °С. Полученные результаты согласуются с литературными [ 16 ].

Монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа (РСА), были выращены медленной сублимацией в токе гелия. РСА комплексов проведен по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенном двухкоординатным CCD-детектором, при температуре 150 К с использованием молибденового излучения (λ = 0,71073 Å) и графитового монохроматора. Интенсивности отражений измерены методом φ-сканирования узких (0,5°) фреймов. Поглощение учтено полуэмпирически по программе SADABS [ 18 ]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXTL [ 19 ], детали экспериментов и уточнения приведены в таблице. Атомы водорода уточнены в приближении жесткого тела. CIF-файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, был депонирован в CCDC под номером 802674 на сайте [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

**Результаты и их обсуждение.** Соединение Ni(NacNac)<sub>2</sub> кристаллизуется в виде хорошо ограниченных прозрачных пластинчатых призм красного цвета. Структура молекулярная, строение молекул показано на рис. 1. Первая координационная сфера катиона никеля является плоскоквадратной, образованной четырьмя атомами азота двух бидентатных β-дииминатных лигандов.

Расстояния Ni—N лежат в узком диапазоне 1,8571(8)—1,8623(8) Å, среднее значение 1,859(2) Å. Хелатные углы N—Ni—N оказываются немного большими 90° (90,64 и 90,78°). β-Дииминатные лиганды образуют два шестичленных металлоцикла, средние значения длин связей составляют 1,324(1) (N—C), 1,396(1) (C—C<sub>γ</sub>) и 1,510(1) Å (C—C<sub>Me</sub>). Металлоциклы комплекса практически плоские, углы перегиба по линии N...N составляют 1,7 и 3,9°.

Рис. 1. Структура молекулы  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{C}(\text{NH})\text{CHC}(\text{NH})\text{CH}_3)_2$  с нумерацией атомов

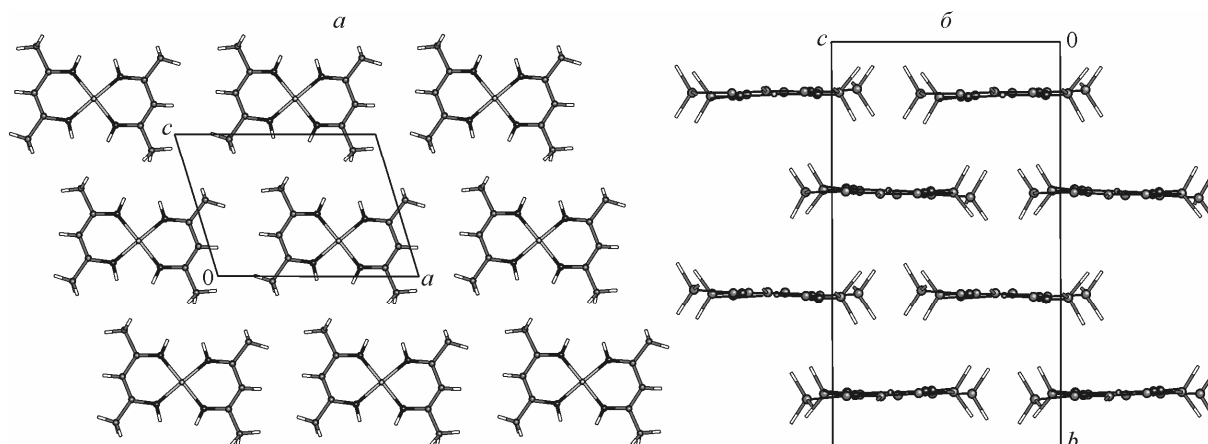
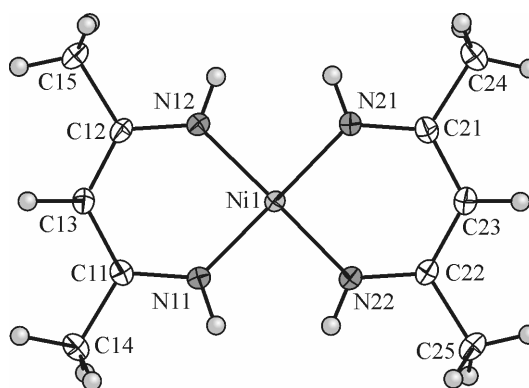


Рис. 2. Ориентация молекул  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{C}(\text{NH})\text{CHC}(\text{NH})\text{CH}_3)_2$  в плоскости  $ac$  ( $a$ ), вдоль оси  $b$  ( $b$ )

Ориентация молекул комплекса относительно осей элементарной ячейки практически параллельна плоскости  $ac$  (рис. 2,  $a$ ). Молекулярные комплексы упаковываются, образуя псевдослоистую вдоль оси  $b$  систему (см. рис. 2,  $b$ ). При этом молекулы внутри одного псевдослоя не связаны друг с другом никакими другими контактами, кроме ван-дер-ваальсовых. Упаковка слоев относительно друг друга происходит со сдвигом вдоль оси  $c$  или одновременно по осям  $a$  и  $c$ . В целом, внутри одной ячейки оказывается четыре слоя. Стекинг-взаимодействия между молекулами разных псевдослоев не наблюдается, так как сдвиг слоев относительно друг друга этого не позволяет.

Сравнение полученного  $\text{Ni}(\text{NacNac})_2$  с другими дииминными производными никеля показало, что введение заместителей при атоме азота приводит к искажению плоскоквадратной структуры комплекса [20, 21].

Авторы выражают благодарность С.В. Сысоеву за выращивание кристаллов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Maruyama T., Tago T. // *J. Mater. Sci.* – 1993. – **28**. – P. 5345 – 5349.
2. Crofton J., McMillan P.G., Williams J.R., Bozack M.J. // *J. Appl. Phys.* – 1995. – **77**. – P. 1317 – 1324.
3. Cole M.W., Hubbard C., Fountzoulas C.G. et al. // *Electrochem. Solid State Lett.* – 1999. – **2**. – P. 97 – 116.
4. Brissonneau L., Vahlas C. // *Ann. Chim. Sci. Mater.* – 2000. – **25**. – P. 81 – 87.
5. Karvankova P., Mannling H.D., Eggs C., Veprek S. // *Surf. Coat. Technol.* – 2001. – **280**. – P. 146 – 151.
6. Wu F.B., Li J.J., Duh J.G. // *Thin Solid Films.* – 2000. – **354**. – P. 377 – 378.
7. Caturla F., Molina F., Sabio M., Rodriguez F. // *J. Electrochem. Soc.* – 1995. – **142**. – P. 4084 – 4086.
8. Leonov M.R., Ilyushenkov V.A., Kiselev N.I. // *Radiochemistry.* – 1997. – **39**. – P. 239.
9. Arockiasamy S., Mallika C., Sreetharan O.M. et al. // *Inorgan. Chim. Acta.* – 2009. – **362**. – P. 1977 – 1983.

10. *Arockiasamy S., Sreedharana O.M., Mallika C. et al.* // Chem. Engineering Sci. – 2007. – **62**. – P. 1703 – 1711.
11. *Lindahl E., Ottosson M., Carlson J.-O.* // ECS Transactions. – 2009. – **25**, N 8. – P. 365 – 372.
12. *Chemical Vapour Deposition: Precursors, Processes and Applications* / Ed. A.C. Jones, M.L. Hitchman. – L.: Royal Society of Chemistry, 2009.
13. *Alam N., Hill M.S., Kociok-Köhn G. et al.* // Chem. Mater. – 2008. – **20**. – P. 6157 – 6162.
14. *Cheon J., Talaga D.S., Zink J.I.* // Chem. Mater. – 1997. – **9**. – P. 1208 – 1212.
15. *Stabnikov P.A., Zharkova G.I., Baidina I.A. et al.* // Polyhedron. – 2007. – **26**. – P. 4445 – 4450.
16. *McGeachin S.G.* // Canad. J. Chem. – 1968. – **46**. – P. 1903 – 1912.
17. *Морозова Н.Б., Стабников П.А., Байдина И.А.* // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**. – С. 889.
18. *Bruker AXS Inc.* (2004). APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), and SADABS (Version 2.11). Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA.
19. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. – 2008. – **64**, N 1. – P. 112 – 122.
20. *Healy P.C., Bendall M.R., Doddrell D.M. et al.* // Aust. J. Chem. – 1979. – **32**. – P. 727 – 731.
21. *Hitchcock P.B., Lappert M.F., Linnolahti M. et al.* // J. Organomet. Chem. – 2009. – **694**. – P. 667 – 672.