

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.442:115.546.74:541.6

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
БИС-(1,1,1-ТРИФТОРО-5,5-ДИМЕТИЛ-2,4-ГЕКСАНДИОНАТА)-1,3-ДИАМИНОПРОПАН-НИКЕЛЯ(II)

С.И. Доровских, Д.А. Пирязев, А.И. Смоленцев, Н.Б. Морозова

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, e-mail: reter16@yandex.ru

Статья поступила 17 марта 2011 г.

С доработки — 29 октября 2011 г.

Методом РСА определена структура комплекса бис-(1,1,1-трифторо-5,5-диметил-2,4-гександионата) никеля(II) с 1,3-диаминопропаном при температуре 150 К. Кристаллографические данные $C_{20}H_{34}F_6N_2NiO_5$: $a = 17,5446(8)$, $b = 18,1171(10)$, $c = 18,6654(7)$ Å, $\beta = 115,4150(10)^\circ$, пр. гр. $C2/c$, $V = 5358,8(4)$ Å³, $Z = 8$, $d_{\text{выч}} = 1,376$ г/см³, $R = 0,0435$. Структура молекулярная, атом металла координирует четыре атома кислорода двух β -дикетонатных лигандов и два атома азота пропилендиамин. В кристалле молекулы связаны только ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями.

Ключевые слова: октаэдрический комплекс никеля(II), β -дикетонатные производные, рентгеноструктурный анализ.

Тонкие металлические пленки никеля используются в различных областях промышленности [1]. Никелевые покрытия обладают устойчивостью к окислению, являются высокопроводящими и адгезионостойкими [2, 3]. Тонкие Ni пленки можно получать различными способами, одним из которых является метод химического осаждения из газовой фазы с использованием летучих металлоорганических комплексов (МОСVD). К настоящему времени известно большое число различных летучих комплексов никеля(II), многие из которых используются в процессах химического осаждения из газовой фазы: $Ni(CO)_4$, $Ni(\eta^5-C_5H_5)$ и его производные; $Ni(dmg)_2$, $Ni(deg)_2$, $Ni(dpg)_2$ — хелаты, в которых никель координирует N,N, а также β -дикетонаты никеля [4—11].

В последнее время исследователи уделяют все большее внимание соединениям, в которых никель координирует одновременно азот и кислород. Основная причина этой тенденции заключается в том, что O,N-координированные хелаты никеля(II) не полимеризуются при хранении, являются термически стабильными и обладают сравнительно более высокой летучестью, чем O,O-координированные аналоги [12—14]. Для решения проблемы полимеризации было предложено использовать различные дополнительные лиганды, приводящие к образованию октаэдрических комплексов никеля(II). Первые октаэдрические хелаты никеля(II) $Ni(R_2NCH_2CH_2NR_2)(CF_3COO)_2$ ($R = H, CH_3, C_2H_5$) были получены и исследованы как потенциальные прекурсоры для МОСVD в [15, 16].

Цель работы заключалась в кристаллографическом исследовании комплекса бис-(1,1,1-трифторо-5,5-диметил-2,4-гександионата)-1,3-диаминопропан-никеля(II). Синтез аналогов такого рода соединений был описан в работе [15]. Там же приведены некоторые данные элементного и термического анализов, температуры плавления ряда хелатов никеля(II).

Экспериментальная часть. Синтез $Ni(pda)(ptac)_2$ (pda — 1,3-диаминопропан, $ptac$ — 1,1,1-трифторо-5,5-диметил-2,4-гександион) осуществляли по методике [15]. Продукт синтеза очищали вакуумной сублимацией при $p = 10^{-3}$ Торр и $t = 120$ °С. Выход после очистки составил

Кристаллографические данные и условия эксперимента Ni(pda)(ptac)₂

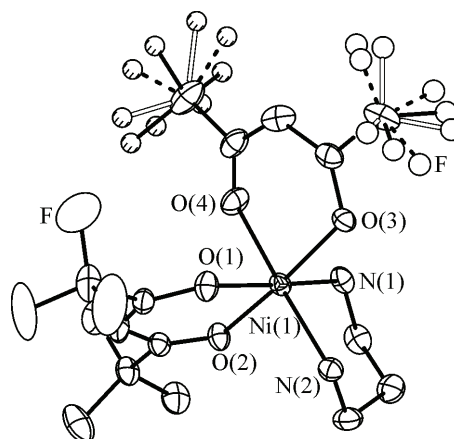
Формула	C ₂₀ H ₃₄ N ₂ O ₅ F ₆ Ni
Мол. масса	555,20
Температура, К	150,0(2)
Излучение (λ, Å)	MoK _{α1} (0,71073)
Сингония	Моноклинная
Пр. гр.	C2/c
Z	8
a, b, c, Å	17,5446(8), 18,1171(10), 18,6654(7)
β, град.	115,4150(10)
V, Å ³	5358,8(4)
ρ _{выч.} , г/см ³	1,376
μ, мм ⁻¹	0,796
F(000)	2320
Размеры кристалла, мм	0,35×0,25×0,18
Цвет	Зеленый
Область сбора данных по θ, град.	2,25—26,41
Интервалы индексов отражений	-21 ≤ h ≤ 21, -22 ≤ k ≤ 22, -23 ≤ l ≤ 22
Измер. / независ. отражений	9483 / 5475
Отражений с I ≥ 2σ(I)	4369
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F ²
Число уточняемых параметров	339
R ₁ (I ≥ 2σ(I))	0,0435
wR ₂ (все отражения)	0,1063
GOOF (все отражения)	1,073
Остаточная электронная плотность (min / max), е/Å ³	-0,489 / 0,613

40 %. Соединение представляет собой кристаллическое вещество светло-зеленого цвета, хорошо растворимое в обычных полярных органических растворителях — этилацетате, ацетоне, нерастворимое в неполярных — бензоле, гексане, и имеет $t_{пл}$ 148,5 °С.

Монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа (РСА), были выращены медленной кристаллизацией из метанольного раствора. РСА комплекса проведен по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker X8 Apex, оснащенном двухкоординатным CCD-детектором, при температуре 150 К с использованием молибденового излучения ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) и графитового монохроматора. Интенсивности отражений измерены методом ϕ -сканирования узких ($0,5^\circ$) фреймов. Поглощение учтено полуэмпирически по программе SADABS [17]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном для неводородных упорядоченных атомов приближении по комплексу программ SHELXTL [18], детали экспериментов и уточнения приведены в таблице. Атомы водорода уточнены в приближении жесткого тела. *трет*-Бутильная и трифторметильная группы одного из лигандов разупорядочены по трем позициям, что обусловлено вращением группировок относительно связей С—С, поэтому тепловые параметры разупорядоченных атомов уточнены в изотропном приближении. Абсолютные веса разупорядоченных позиций групп CF₃ и C(CH₃)₃ составляют 0,50:0,25:0,25 и 0,41:0,27:0,32 соответственно. CIF-файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, был депонирован в CCDC под номером 817303 на сайте www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Результаты и их обсуждение. Комплекс Ni(pda)(ptac)₂ кристаллизуется в виде хорошо ограненных прозрачных пластинчатых призм светло-зеленого цвета. В структуре комплекса соотношение молекул комплекса и сольватированного метилового спирта составляет 1:1.

Рис. 1. Строение молекулы
 $\text{Ni}(\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2)[\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$



Координационное окружение атома металла является искаженным октаэдром (рис. 1). Атом никеля координирует два атома азота от *pda* и четыре атома кислорода от двух *ptaс* по бидентатно-хелатному способу с образованием шестичленных металлоциклов. Расстояния Ni—O лежат в диапазоне 2,0284(16)—2,0837(16) Å, среднее значение 2,0563(16) Å, причем связи с атомами кислорода у трифторметильных групп заметно длиннее, что связано с их акцепторными свойствами. При этом влияние этих групп проявляется в большей мере на соответствующие связи C—O. Так, длины связей C—O у трифторметильных групп составили 1,2717(28) и 1,2772(30) Å против 1,2469(28) и 1,2457(33) Å у *трет*-бутильных групп. Хелатные углы O—Ni—O оказались немного меньше чем 90° и составили 89,08(7) и 87,93(7)°. Расстояния от атома никеля до атомов азота *pda* равны 2,064(2) и 2,069(2) Å, а соответствующий хелатный угол — 90,46(7)°.

Сравнение полученного Ni(*pda*)(*ptaс*)₂ с Ni(*pda*)(*hfac*)₂ (811679) и Ni(*pda*)(*thd*)₂ (811680) комплексами (*hfac* — 1,1,1,5,5,5-гексафтороацетилацетонат, *thd* — 2,2,6,6-тетраметил-гептан-3,5-дионат) показало, что в ряду Ni(*pda*)(*hfac*)₂, Ni(*pda*)(*ptaс*)₂, Ni(*pda*)(*thd*)₂ наблюдается незначительное увеличение длин связей Ni—O ($\langle \text{Ni—O} \rangle$ 2,063 > 2,056 > 2,038 Å) и уменьшение длин связей C—O ($\langle \text{C—O} \rangle$ 1,249 > 1,260 > 1,265 Å). Удлинение связей Ni—N наблюдается в ряду Ni(*pda*)(*thd*)₂, Ni(*pda*)(*hfac*)₂, Ni(*pda*)(*ptaс*)₂ ($\langle \text{Ni—N} \rangle$ 2,102 > 2,073 > 2,067 Å). Различие хелатных углов пренебрежимо мало [19].

При анализе межмолекулярных контактов обнаружено, что молекулы комплекса и метанола связаны друг с другом водородными связями. Всего обнаружено четыре кристаллографически независимых сорта водородных связей: два образованы кислородным атомом метанола O5 и обоими атомами водорода при атоме азота N1 (*a*, *b*), третий — атом водорода от спиртовой группы метанола H5 и кислородом координированного кислорода O3 (*c*) и четвертый — водородом при атоме N2 и кислородом O1 (*d*) (рис. 2). Длины данных контактов составляют 2,352, 2,207, 2,159 и 2,107 Å соответственно. Последний контакт связывает между собой молекулы

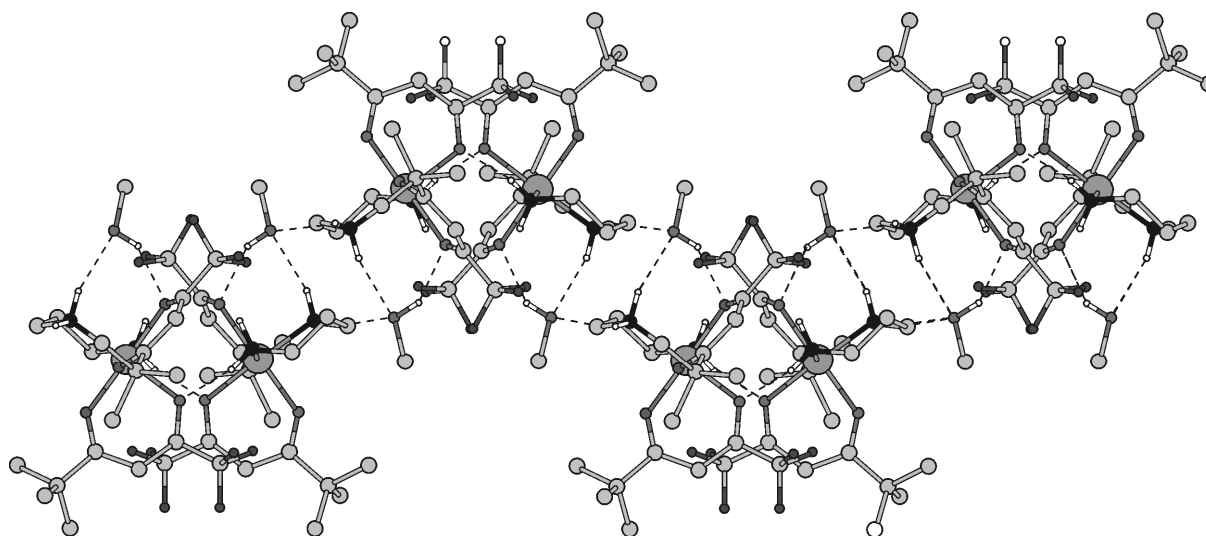


Рис. 2. Проекция цепочки, образованной водородными связями вдоль [1 0 0].
 Изображены только атомы водорода, участвующие в образовании водородных связей

комплекса в пары непосредственно, без участия сольватного растворителя, с помощью двух таких связей. Присутствие растворителя способствует тому, что данные пары связываются между собой с образованием бесконечной цепочки, вытянутой вдоль направления $[1\ 0\ 1]$ (см. рис. 2). Наблюдаемые на рис. 2 цепочки являются гофрированными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Choi H., Park S., Kim T.H. // Chem. Mater. – 2000. – **315**. – P. 3735 – 3739.
2. Kadaa T., Ishikawaa M., Machidaa H., Ogurac A., Ohshitad Y., Soai K. // J. Crystal. Growth. – 2005. – **275**. – P. 1115 – 1119.
3. Ishikawaa M., Kadaa T., Machidaa H., Soai K., Ogurac A., Ohshita Y. // J. Crystal. Growth. – 2005. – **275**. – P. 1121 – 1126.
4. Mond L. // Chem. Soc. – 1885. – **14**. – P. 945 – 951.
5. Caro D.De., Brissonneau L., Boursier D., Vahlas C. // J. Phys. IV France. – 1999. – **9**. – P. 1099 – 1193.
6. Brissonneau L., Sahnoun R., Mijoule C., Vahlas C. // J. Electrochem. Soc. – 2000. – **147**. – P. 1443 – 1447.
7. Martin J.D., Hogan P., Abboud K.A., Dahmen K.-H. // Chem. Mater. – 1998. – **10**. – P. 2525 – 2531.
8. Michael B., Fachri A., Baiker A., Klaus-Hermann D. // Surf. Sci. – 1997. – **371**. – P. 399 – 404.
9. Maruyama T., Tago T. // J. Mater. Sci. – 1993. – **28**. – P. 5345 – 5350.
10. Lane P.A., Crosbie M.J., Wright P.J., Donohue P.P., Hirst P.J., Reeves C.L., Anthony C.J., Jones J.C., Todd M.A., Williams D.J. // Chem. Vap. Deposit. – 2003. – **9**. – P. 87 – 92.
11. Van Hemert R., Spenlove L., Sievers R. // J. Electrochem. Soc. – 1965. – **112**. – P. 1123 – 1127.
12. Basato M., Faggin E., Tubaro C., Veronese A.C. // Polyhedron. – 2009. – **28**. – P. 1229 – 1234.
13. Arockiasamy S., Mallika C., Sreetharan O.M., Raghunathan V.S., Nagaraja K.S. // Inorgan. Chim. Acta. – 2009. – **362**. – P. 1977 – 1981.
14. Stabnikov P.A., Zharkova G.I., Baidina I.A., Tkachev S.V., Krisyuk V.V., Igumenov I.K. // Polyhedron. – 2007. – **26**. – P. 4445 – 4450.
15. Urrutigoity M., Cecutti C., Senocq F., Gorrichon J.-P., Gieizes A. // Inorgan. Chim. Acta. – 1996. – **248**. – P. 15 – 21.
16. Senocq F., Urrutigoity M., Caubel Y., Gorrichon J.-P., Gieizes A. // Inorgan. Chim. Acta. – 1999. – **288**. – P. 233 – 236.
17. 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.
18. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**, N1. – P. 112 – 122.
19. Dorovskikh S.I., Bykova E.A., Kuratieva N.V., Zelenina L.N., Shubin Yu.V., Morozova N.B., Igumenov I.K. // J. Organomet. Chem. – 2012. – **698**. – P. 22 – 27.