

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.49:547.445

СТРУКТУРА БИС(2-МЕТИЛИМИНО-3-ПЕНТЕН-4-ОНАТО) НИКЕЛЯ(II).
СВОЙСТВА КЕТОИМИНАТОВ НИКЕЛЯ(II)

П. А. Стабников, О. С. Кошечева, Н. В. Первухина, Г. И. Жаркова

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
E-mail: stabnik@niic.nsc.ru

Статья поступила 16 апреля 2013 г.

С доработки — 1 июля 2013 г.

Синтезирован новый летучий комплекс $Ni(mi-aa)_2$ [$mi-aa = CH_3C(NCH_3)CHC(O)CH_3$] и определена его кристаллическая структура (дифрактометр APEX DUO с 4К CCD детектором, λMoK_{α} , графитовый монохроматор, $T = 100$ К). Кристаллографические данные для $Ni(mi-aa)_2$: пр. гр. $Pbca$, $a = 5,4058(3)$, $b = 11,8684(6)$, $c = 19,8472(10)$ Å, $V = 1273,4(1)$ Å³, $Z = 4$. Атом Ni(II) координирован атомами O и N двух лигандов. Расстояния Ni—O и Ni—N 1,8390(9) и 1,926(1) Å, хелатный угол ONiN равен 92,52(4)°. Структура комплекса молекулярная, построена из изолированных молекул $Ni(mi-aa)_2$, объединенных ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. Для некоторых комплексов проведены ТГ-исследования и рассчитана энергия межмолекулярного взаимодействия в кристаллах.

Ключевые слова: бисхелат никеля(II), кристаллическая структура, летучесть.

Состав пленки, получаемой методом химического осаждения из газовой фазы (метод MO CVD), определяется в первую очередь химической природой прекурсора. Для осаждения никелевых покрытий с различными свойствами необходимы разнообразные летучие прекурсоры. В настоящее время для получения никелевых пленок широко применяется карбонил никеля [1]. Однако $Ni(CO)_4$ является высокотоксичной жидкостью, с которой неудобно работать. Комплексы никеля(II) с β -дикетонами, например $Ni_3(\beta-дик)_6$, удобнее, но из-за их слабой летучести используются в гораздо меньшей степени [2–4]. Известны также кетоиминаты никеля(II) — $Ni(Ri-\beta-дик)_2$, которые являются летучими и содержат в 2 раза меньше кислорода в молекуле по сравнению с β -дикетонатами. Они также могут быть использованы для получения никелевых покрытий. Для оценки применимости комплекса металла в методе MO CVD необходимы данные либо о давлении паров комплекса, либо о энергии межмолекулярного взаимодействия в кристалле. Для оценки межмолекулярного взаимодействия необходимы структурные данные. К настоящему времени в литературе есть данные о кристаллических структурах ацетилацетоната никеля [$Ni_3(aa)_6$] [5] и некоторых кетоиминатов ацетилацетона: $Ni(i-aa)_2$ [6], $Ni(Phi-aa)_2$ [7], $Ni(Me_2Phi-aa)_2$ [7], $Ni(Pr_2Phi-aa)_2$ [8], $Ni(MeOPhi-aa)_2$ [9], $Ni(Naphi-aa)_2$ [7]. В дополнение к этим данным мы синтезировали и определили кристаллическую структуру бис(2-метилимино-3-пентен-4-онато) никеля(II) — $(Ni(mi-aa)_2)$ (1). Для указанных структур рассчитана энергия межмолекулярного ван-дер-ваальсова взаимодействия в кристаллах. Также проведены ТГ-исследования $Ni_3(aa)_6$, $Ni(i-aa)_2$ и нового комплекса $Ni(mi-aa)_2$.

Для синтеза $Ni(mi-aa)_2$ приготовили суспензию 0,64 г (2,5 ммоль) $NiCl_2$, полученного по методике [10] в 20 мл метанола. В другой колбе в 20 мл метанола растворяли 0,23 г (5 ммоль) Na. После растворения Na добавляли 1,12 г (5 ммоль) $Hmi-aa$, полученного так же, как и в [11].

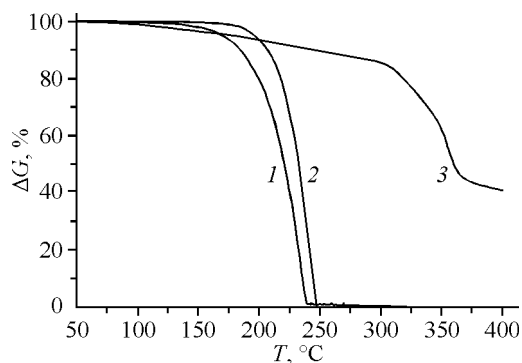


Рис. 1. Кривые потери массы Ni(mi-aa)₂ (1), Ni(i-aa)₂ (2), [Ni(aa)₂]₃ (3)

Смеси слили и в течение 6 ч продували азотом. Затем добавили 30 мл толуола, нагрели до ~100 °С и при постоянном токе азота упарили до сухого остатка. Полученный твердый остаток растирали в ступке и сублимировали в вакуумной градиентной печи ($P \sim 10^{-2}$ Торр, $t_{\max} \sim 250$ °С). Ni(mi-aa)₂ — зеленый кристаллический порошок. Выход 50 %, $T_{\text{пл}}$ 125—127 °С. Вещество хорошо растворимо в органиче-

ских растворителях, в твердом состоянии устойчиво, но при упаривании растворов на воздухе гидролизует. Элементный анализ на С, Н, N проведен на EURO EA 3000 (Italy). Найдено, %: С 51,0, Н 7,2, N 9,9, для NiC₁₂H₂₀N₂O₂ рассчитано, %: С 50,9, Н 7,1, N 9,9.

Термогравиметрические измерения проводили с использованием микротермовесов TG 209 F1 Iris® фирмы NETZSCH. Масса навески 20 мг, тигель Al₂O₃, в атмосфере гелия, скорость потока газа 70 мл/мин, скорость нагрева 10 град./мин. Обработку результатов экспериментов проводили с использованием стандартного пакета программного обеспечения Proteus Analysis [12]. На рис. 1 представлены результаты ТГ-исследований трех комплексов.

Рентгеноструктурный анализ. Монокристаллы Ni(mi-aa)₂, пригодные для структурного анализа, выращены из бензольного раствора комплекса. Параметры элементарной ячейки и массив экспериментальных отражений при 100(2) К для Ni(mi-aa)₂ получены на автоматическом дифрактометре APEX DUO с CCD детектором по стандартной методике (λ MoK α , графитовый монохроматор) [13]. Поглощение учтено полуэмпирически, опираясь на интенсивности эквивалентных рефлексов (SADABS) [13]. Структура комплекса расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов с использованием комплекса программ SHELX97 [14]. Атомы водорода лигандов лока-

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные и условия дифракционного эксперимента для I

Стехиометрическая формула	C ₁₂ H ₂₀ N ₂ NiO ₂
Молекулярный вес	282,99
Температура, К	100(2)
Длина волны, Å	0,71073
Сингония	Ромбическая
Пространственная группа	<i>Pbca</i>
Параметры ячейки: <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	5,4058(3), 11,8684(6), 19,847 (1)
Объем, Å ³	1273,4(1)
<i>Z</i>	4
$d_{\text{выч}}$, г/см ³	1,476
μ , мм ⁻¹	1,516
Размер кристалла, мм	0,40×0,15×0,15
Область съемки θ , град.	2,05—26,35
I_{hkl} измеренных	12674
$I_{hkl} > 2\sigma_I$	1297 ($R_{\text{int}} = 0,0114$)
GOOF для F_{hkl}^2	1,069
$R (I > 2\sigma_I)$	0,0200 ($wR_2 = 0,0519$)
$R (I_{hkl} \text{ изм.})$	0,0214 ($wR_2 = 0,0527$)

Т а б л и ц а 2

Основные межзатомные расстояния d (Å) и углы ω (град.) для I

Связь	d	Угол	ω	Угол	ω
Ni(1)—O(1)#1	1,8390(9)	O(1)#1—Ni(1)—O(1)	180,0	C(3)—N(1)—Ni(1)	124,11(9)
Ni(1)—O(1)	1,8390(9)	O(1)#1—Ni(1)—N(1)	87,48(4)	C(6)—N(1)—Ni(1)	119,62(8)
Ni(1)—N(1)	1,926(1)	O(1)—Ni(1)—N(1)	92,52(4)	O(1)—C(1)—C(2)	124,4(1)
Ni(1)—N(1)#1	1,926(1)	O(1)#1—Ni(1)—N(1)#1	92,52(4)	O(1)—C(1)—C(4)	114,0(1)
O(1)—C(1)	1,297(2)	O(1)—Ni(1)—N(1)#1	87,48(4)	C(2)—C(1)—C(4)	121,7(1)
C(4)—C(1)	1,505(2)	N(1)—Ni(1)—N(1)#1	180,0	C(1)—C(2)—C(3)	123,6(1)
C(3)—N(1)	1,317(2)	C(1)—O(1)—Ni(1)	126,32(8)		
C(3)—C(2)	1,423(2)	N(1)—C(3)—C(2)	122,9(1)		
C(3)—C(5)	1,512(2)	N(1)—C(3)—C(5)	120,9(1)		
N(1)—C(6)	1,482(2)	C(2)—C(3)—C(5)	116,1(1)		
C(1)—C(2)	1,371(2)	C(3)—N(1)—C(6)	116,3(1)		

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

Т а б л и ц а 3

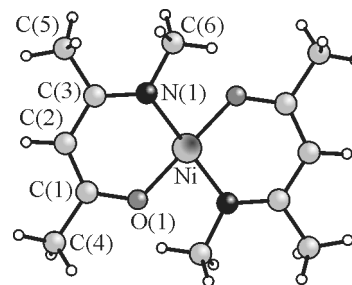
Значения теплоты сублимации и рассчитанная энергия ван-дер-ваальсова межмолекулярного взаимодействия в кристаллах

Комплекс	$-E_{\text{крисст}}$, кДж/моль $^{-1}$	$-\Delta H_T^0$ (эксп), кДж/моль $^{-1}$	Ссылка
[Ni ₃ (aa) ₆]	184,4	127,7±10, 126,4±4,4	[17, 18]
Ni(i-aa) ₂	117,1	118,0±3	[19]
Ni(mi-aa) ₂	115,2		
Ni(Phi-aa) ₂	143,3		
Ni(m ₂ Phi-aa) ₂	143,0		
Ni(Pr ₂ Phi-aa) ₂	171,2		

лизованы геометрически и уточнены в приближении жесткого тела. Кристаллографические данные и детали дифракционного эксперимента приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы — в табл. 2. Структурные данные для Ni(mi-aa)₂ депонированы в КБСД (CCDC 934016).

Расчет энергии ван-дер-ваальсова межмолекулярного взаимодействия в кристаллах проводили методом атом-атомных потенциалов. Параметры потенциалов Букингема для расчетов оценивались так же, как описано в работе [15]. Результаты расчетов приведены в табл. 3. Там же для сравнения приведены экспериментальные теплоты сублимации для [Ni₃(aa)₆] и Ni(i-aa)₂.

Обсуждение результатов. Квадратное окружение атома Ni(II) образуют атомы O и N двух лигандов (mi-aa), строение молекул с нумерацией атомов показано на рис. 2. Расстояния Ni—O и Ni—N 1,8390(9) и 1,926(1) Å, хелатный угол ONiN равен 92,52(4)°. Структура комплекса молекулярная, построена из плоских молекул Ni(mi-aa)₂, уложенных по паркетному мотиву (рис. 3) и объединенных ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. Длины связей в лиганде хорошо согласуются с известными литературными данными [16]. Из ТГ-исследований (см. рис. 1) следует, что замена одного из атомов кислорода на группу =NH (или на =NCH₃) приводит к увеличению ле-

Рис. 2. Строение молекулы Ni(mi-aa)₂

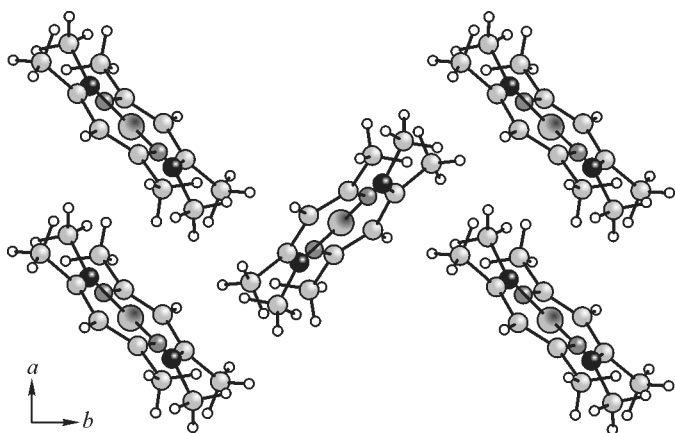


Рис. 3. Проекция структуры Ni(mi-aa)_2 на плоскость (001)

тучести комплекса никеля, что объясняется тем, что $[\text{Ni}_3(\text{aa})_6]$ тример, а кетимины никеля мономеры. Кроме того, летучесть **1** лучше, чем Ni(i-aa)_2 , несмотря на то, что молекулярная масса **1** больше. Это можно объяснить тем, что в Ni(mi-aa)_2 $=\text{NCH}_3$ -группа лучше экранирует атом никеля от атомов соседних молекул, чем $=\text{NH}$ -группа. Ранее подобная зависимость увеличения летучести была отмечена нами для комплексов палладия(II) [20]. Рассчитанная энергия межмолекулярного взаимодействия для $[\text{Ni}_3(\text{aa})_6]$ больше, чем экспериментальная теплота сублимации. Вероятно, это связано с тем, что данный комплекс — тример. Для мономерного Ni(i-aa)_2 результаты расчетов хорошо согласуются с теплотой сублимации (см. табл. 3). На основе проведенных исследований и из расчетов следует, что кетимины, у которых атом азота имеет простейшие заместители — H или CH_3 , являются лучшими прекурсорами для метода MO CVD из данного класса соединений.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 11-03-00197а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сыркин В.Г. CVD-метод. Химическое парофазное осаждение. — М.: Наука, 2000.
2. Разуваев Г.А., Грибов Б.Г., Домрачев Г.А. и др. Металлоорганические соединения в электронике. — М.: Наука, 1972.
3. Maruyama T., Tago T. // J. Mat. Sci. — 1993. — **28**. — P. 5345 — 5348.
4. Lindahl E., Ottosson M., Carlsson J.-O. // Chem. Vac. Depos. — 2009. — **15**. — P. 186 — 191.
5. Hursthouse M.B., Laffey M.A., Moore P.T. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. — 1982. — P. 307 — 312.
6. Nowak E., Gdaniec M., Gierczyk B., Urbaniak W. // Pol. J. Chem. — 1999. — **73**. — P. 1757 — 1764.
7. Xiaohui He, Qing Wu // Appl. Organomet. Chem. — 2006. — **20**. — P. 264 — 268.
8. Xiaohui He, Yingzheng Yao, Xiang Luo et al. // Organometal. — 2003. — **22**. — P. 4952 — 4960.
9. Mori Y., Shirase H., Fukuda Y. // Bull. Chem. Soc. Jpn. — 2008. — **81**. — P. 1108.
10. Руководство по неорганическому синтезу / под ред. Г. Брауэра. — М.: Мир, 1985. — Т.5.
11. Байдина И.А., Стабников П.А., Васильев А.Д. и др. // Журн. структур. химии. — 2004. — **45**. — С. 706 — 712.
12. NETZSCH Proteus Thermal Analysis v.4.8.1. — NETZSCH-Gerätebau — Bayern, Germany, 2005.
13. 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.
14. Sheldrick G.M. SHELX97 Release 97-2, University of Göttingen, Germany, 1998.
15. Прокуда О.В., Белослудов В.Р., Игуменов И.К., Стабников П.А. // Журн. структур. химии. — 2006. — **47**. — С. 1043 — 12052.
16. Allen F.H., Kennard O., Watson D.G. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. — 1987. — N 12. — P. S1 — S19.
17. Burkinshaw P.M., Mortimer C.T. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. — 1984. — **1**. — P. 75 — 77.
18. Малкерова И.П., Алиханян А.С., Севастьянов В.Г., Гринберг Я.Х., Горгорак В.И. // Журн. неорган. химии. — 1990. — **35**. — С. 413 — 418.
19. Zharkova G.I., Sysoev S.V., Turgambaeva A.E., Igumenov I.K. // Therm. Acta. — 2013. — **560**. — P. 7 — 11.
20. Zharkova G.I., Sysoev S.V., Stabnikov P.A., Logvinenko V.A., Igumenov I.K. // J. Therm. Anal. Calorim. — 2011. — **103**. — P. 381 — 385.