

На правах рукописи

УРКАСЫМ КЫЗЫ Самара

**СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ЛЕТУЧИХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ
С МЕТОКСИ-ЗАМЕЩЕННЫМИ БЕТА-ДИКЕТОНАМИ
И ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (**ИНХ СО РАН**)

Научный руководитель:

кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Крисюк Владислав Владимирович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, заместитель директора по науке,
Третьяков Евгений Викторович
ФГБУН Новосибирский институт органической химии
им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, г. Новосибирск

кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Зорина-Тихонова Екатерина Николаевна
ФГБУН Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва

Ведущая организация:

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова», г. Москва

Защита состоится «29» января 2020 г. в 10.00 часов
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01 в ИНХ СО РАН
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН
и на сайте организации по адресу:

<http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet/>

Автореферат разослан «05» декабря 2019 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук

В.А. Надолинный

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Интерес к получению и исследованию свойств гетерометаллических комплексов с органическими лигандами, которые можно транспортировать через газовую фазу, в значительной степени обусловлен возможностью их применения в качестве исходных соединений для получения многокомпонентных функциональных неорганических покрытий на больших поверхностях со сложным рельефом и на трубчатых и пористых объектах методом химического осаждения из газовой фазы (Metallorganic Chemical Vapor Deposition, **МОСВД**). Кроме того, летучесть таких соединений позволяет также получать молекулярные тонкопленочные материалы для изучения их оптических, магнитных, сенсорных и др. свойств, не используя растворные методы. Среди гетерометаллических комплексов с органическими лигандами число летучих весьма невелико. Устойчивые на воздухе летучие гетерометаллические соединения получают на основе β -дикетонатов и их производных. Варьирование концевых заместителей и донорных атомов в лиганде дает возможность синтезировать гетерометаллические комплексы с разнообразными структурами. Это, в свою очередь, представляет фундаментальный интерес для исследования структуры и свойств гетерометаллических комплексов в зависимости от состава и структуры исходных монометалльных дикетонатов. Метокси-замещенные β -дикетонаты, имеющие донорные атомы в концевых заместителях лиганда, перспективны для получения новых гетерометаллических структур за счет дополнительной возможности связывания разных монометалльных составляющих.

В соответствии с вышесказанным, актуальность синтеза и исследования летучих комплексов металлов с метокси-замещенными β -дикетонами, дизайна и исследования гетерометаллических комплексов на их основе обусловлена как фундаментальным аспектом – получением систематических данных о составе и структуре соединений, так и востребованностью в практическом плане.

Степень разработанности темы. Химия летучих комплексов на основе β -дикетонатов, содержащих метокси-группу в концевом заместителе, относительно мало исследованная область. К началу выполнения работы были описаны по 1-2 комплекса Ce(IV) , Pd(II) , Pt(II) и ряд комплексов Cu(II) и Ba(II) , для которых приведены только данные о кристаллической структуре (за исключением комплексов Ba) и данные термогравиметрического анализа (**ТГА**). Наиболее изученными являются комплексы Cu(II) , при этом получены только 2 гетерометаллических комплекса, содержащих метокси-замещенный дикетонат. Комплексы других металлов с метокси-замещенными дикетонатными лигандами не были известны. Систематические исследования возможности образования летучих гетероме-

таллических прекурсоров на основе таких комплексов для получения композитных пленочных материалов не проводились.

Цель работы. Синтез, исследование структуры и свойств комплексов металлов с метокси-замещенными β -дикетонатными лигандами и изучение возможности синтеза летучих гетерометаллических комплексов на их основе, а также получение тонких неорганических пленок химическим осаждением из газовой фазы. Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1) синтез новых комплексов Mn(II), Mn(III), Fe(III), Co(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II), Zr(IV) с монометокси-замещенными β -дикетонатами $R^1C(O)CHC(O)R^2$, где $R^1 = C(CH_3)_2OCH_3$; $R^2 = 'Bu$ (L^2); CF_3 (L^3), и их физико-химическое исследование;

2) исследование взаимодействия полученных монометалльных комплексов с образованием гетерометаллических комплексов; изучение состава, структуры, летучести и термической устойчивости полученных комплексов;

3) тестирование выбранных гетерометаллических комплексов в качестве прекурсоров для получения многокомпонентных неорганических пленок методом MOCVD.

Научная новизна работы. Впервые получены 32 новых комплекса с метокси-замещенными β -дикетонатными лигандами: 20 монометалльных монометокси-замещенных комплексов Mn(II), Mn(III), Fe(III), Co(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II), La(III), Zr(IV) и 12 гетерометаллических комплексов, содержащих комбинации металлов Cu-Pd, Pb-Co(Ni) и Cu-M, M = Pb, Ln с моно- (L^1 , L^2 , L^3) и диметокси-замещенными бета-дикетонатными лигандами ($R^1C(O)CHC(O)R^2$, где $R^1=CR'(OCH_3)_2$, $R'=H$ (L^4), CH_3 (L^5); $R^2=CF_3$). Определена кристаллическая структура 20 комплексов. Показано, что использование дополнительных донорных метокси-групп в β -дикетонатном лиганде и увеличение их числа приводит к образованию гетерометаллических комплексов дискретной или цепочечной структуры. Показано, что структура и термические свойства полученных соединений зависят от числа OCH_3 -групп в лиганде. Впервые проведено количественное исследование летучести ряда полученных гетерометаллических комплексов методом потока. Синтезирован и исследован новый летучий прекурсор для получения медно-палладиевых пленок методом MOCVD.

Практическая значимость работы. В работе получена фундаментальная информация о кристаллической структуре, летучести, термических и магнитных свойствах монометалльных и гетерометаллических комплексов с метокси-замещенными β -дикетонатными лигандами. Эти данные могут быть использованы как справочные при получении новых соединений и материалов на их основе. Результаты рентгеноструктурного анализа (РСА) синтезированных комплексов депонированы в Кембридж-

ской кристаллографической базе данных и являются общедоступными. Двухъядерные и трехъядерные комплексы, полученные в данной работе, исследованы как прекурсоры для получения неорганических пленок методом МOCVD. Новый Cu-Pd комплекс рекомендован для осаждения пленок медно-палладиевых сплавов.

Методология и методы диссертационного исследования. Экспериментальная часть работы включает синтез и физико-химическое исследование новых комплексов металлов с метокси-замещенными β-дикетонатными лигандами, получение на их основе гетерометаллических комплексов методом сокристаллизации. Особое внимание было уделено исследованию кристаллической структуры (РСА и рентгенофазовый (РФА) анализ) и термических свойств (ТГА, сублимационный тест, анализ состава газовой фазы при нагревании с помощью масс-спектрометрической методики, определение температурной зависимости давления насыщенного пара и устойчивости при массопереносе методом потока). Исследование магнитных свойств некоторых соединений было проведено методом Фарадея. Многокомпонентные неорганические пленки получены методом МOCVD, их состав и свойства охарактеризованы методами РФА, атомно-абсорбционной (ААС) и рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), энергодисперсионного анализа (ЭДС), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

На защиту выносятся:

- данные по синтезу и идентификации новых монометалльных комплексов;
- данные по получению и идентификации Cu-M (M = Pb, Pd, Ln), Pb-Co и Pb-Ni гетерометаллических комплексов;
- данные рентгеноструктурного анализа монометалльных и гетерометаллических комплексов;
- результаты исследования термических свойств полученных соединений;
- данные по осаждению и характеристике металлических Cu-Pd и композитных Pb-Ni- и Pb-Co-содержащих пленок.

Личный вклад автора. Автор принимал участие в определении цели работы и постановке задач. Соискателем выполнены анализ литературных данных по теме исследования, а также экспериментальная работа по синтезу и идентификации монометалльных и гетерометаллических комплексов. Соискатель участвовал в проведении экспериментов по получению биметаллических пленок. Обсуждение полученных результатов проводилось совместно с научным руководителем и соавторами.

Апробация работы. Основные результаты представлены на 5-ой Конференции по неорганической химии «5th EuChemS Inorganic Chemistry Conference (EICC-5)» (Москва, 2019), Международной научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, 2019), XV Международной конференции студентов, аспирантов и

молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2018), XXVII Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Нижний Новгород, 2017), Четвёртом семинаре по проблемам химического осаждения из газовой фазы (Новосибирск, 2017), конкурсе-конференции молодых учёных, посвященной 60-летию ИХХ СО РАН (Новосибирск, 2017).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 7 статей, в изданиях, индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science, и входящих в рекомендованный ВАК РФ список, из них 4 – в рецензируемых российских журналах и 3 – в рецензируемых зарубежных журналах, и тезисы 7 докладов в трудах конференций.

Степень достоверности результатов исследований. Достоверность представленных результатов определяется высоким методическим уровнем проведения работы, надежностью использованных методик, и основывается на согласованности экспериментальных данных, полученных с помощью разных физико-химических методов. Информативность и достоверность основных результатов работы подтверждается их публикацией в рецензируемых отечественных и международных научных журналах.

Соответствие специальности 02.00.01 – неорганическая химия. Диссертационная работа соответствует п.п. 1, 3, 5 паспорта специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 120 страницах, содержит 63 рисунка и 22 таблицы. Работа состоит из введения, литературного обзора (гл. 1), результатов и их обсуждения (гл. 2), экспериментальной части (гл. 3), заключения, выводов, списка цитируемой литературы (125 наименований) и приложения.

Диссертационная работа проводилась в соответствии с планами научно-исследовательских работ ИХХ СО РАН. Часть исследований были выполнены в рамках проектов РФФИ № 15-03-06588, № 17-03-00848, № 18-53-15005.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении отражена актуальность темы диссертации, сформулированы основные цели и задачи работы, описаны научная новизна, практическая значимость и методология диссертационного исследования, приведены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе диссертации представлен анализ имеющихся литературных данных по синтезу и исследованию структуры, физико-химических, в частности термических свойств комплексов металлов первого переходного ряда, лантаноидов, щелочных и щелочноземельных металлов с β -дикетонами. Подробно обсуждается изменение физико-

химических свойств известных в литературе комплексов при варьировании концевых заместителей в β -дикетонатном лиганде. Основное внимание уделено описанию летучих гетерометаллических комплексов, в частности с β -дикетонатами. Отмечается, что большая часть летучих гетерометаллических комплексов на основе β -дикетонатов образованы с помощью хелатных O-атомов β -дикетоната. Известны несколько работ по получению и исследованию летучих гетерометаллических комплексов с β -дикетонатами, содержащими OCH_3 -группу. Показано, что метокси-замещенные β -дикетонаты перспективны для получения новых гетерометаллических структур за счет дополнительной возможности связывания разных монометалльных составляющих. На основании анализа литературных данных сделан вывод об актуальности темы настоящей диссертационной работы и сформулирована цель работы.

Во второй главе представлено описание результатов и проведено их обсуждение. Глава состоит из трех частей **1)** синтез и исследование свойств монометалльных комплексов Mn(II), Mn(III), Fe(III), Co(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II), Zr(IV) с метокси-замещенными β -дикетонатами; **2)** получение гетерометаллических комплексов на основе синтезированных комплексов и исследование их свойств; **3)** тестирование выбранных гетерометаллических комплексов в качестве прекурсоров для получения многокомпонентных неорганических пленок методом MOCVD. Структурные формулы использованных метокси-замещенных β -дикетонатных лигандов приведены на рис. 1.

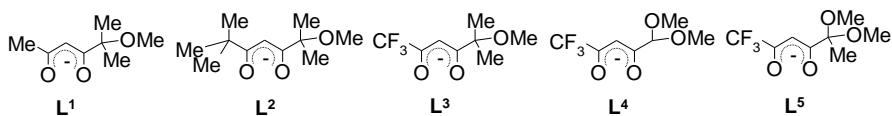


Рис. 1. Структурные формулы моно- и диметокси-содержащих β -дикетонатных лигандов

1) Структура и свойства новых метокси-замещенных β -дикетонатов металлов. Комплексы **1-13** (табл. 1) синтезированы по модифицированным литературным методикам в водно-спиртовой среде в одну стадию из неорганических солей и лигандов. Разнолигандные **15-16, 23-26** и трис- β -дикетонат лантана **27** были выделены при получении гетерометаллических комплексов. Метод очистки – вакуумная сублимация в градиентной печи. **2, 4, 6, 8** – стеклообразные вещества, остальные – кристаллические. По данным РСА, **5, 7, 16** изоструктурны, они имеют димерное строение. На рис. 2 для примера показана структура $\text{Ni}(\text{L}^2)_2$. Особенность строения: для $\text{M}(1)$ КЧ=6 (координация четырех хелатных атомов кислорода, одного мостиково-хелатного и одного от OCH_3 -группы сосед-

него комплекса), а для M(2) КЧ=5 (нет мостиковой связи с OCH₃-группой соседнего комплекса).

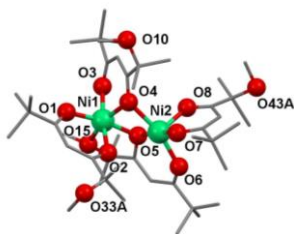


Рис. 2. Структура 5 – Ni(L²)₂

Координационные связи M(2)-O короче, чем M(1)-O (табл. 2). Только одна OCH₃-группа является мостиковой, а остальные остаются свободными и не образуют мостиковых связей между димерами в кристалле. Для комплекса Zn 7 увеличенное расстояние Zn...Zn (3.13 Å) приводит к заметному искажению углов в координационных узлах.

Таблица 1

Монометалльные комплексы, полученные в работе

Комплекс	M-O, Å	M-O*, Å	O-M-O, °	M...M, Å	Методы характеристики
1 – Mn(L ²) ₃	-	-	-	-	СНН, РФА, МС, ТГА
2 – Mn(L ³) ₂	-	-	-	-	СНН, РФА, МС, ТГА
3 – Fe(L ³) ₃	-	-	-	-	СНН, РФА, МС, ТГА
4 – Co(L ³) ₂	-	-	-	-	СНН, РФА, МС, ТГА
5 – Ni(L ²) ₂	2.00 (Ni1) 1.97 (Ni2)	2.07 (Ni1) 2.13 (Ni2)	90.9 (Ni1) 90.9 (Ni2)	2.93	СНН, РСА, РФА, МС, ТГА,
6 – Ni(L ³) ₂					СНН, РФА, МС, ТГА
7 – Zn(L ²) ₂	2.04 (Zn1) 1.99 (Zn2)	2.13 (Zn1) 2.13 (Zn2)	87.8 (Zn1) 89.8 (Zn2)	3.13	СНН, РСА, РФА, МС, ТГА, ¹ H ЯМР
8 – Zn(L ³) ₂	-	-	-	-	СНН, РФА, МС, ТГА, ¹ H, ¹⁹ F ЯМР
9 – Zr(L ²) ₄	2.19	-	73.9	11.49	СНН, РСА, РФА, МС, ТГА, ¹⁹ F ЯМР
10 – Zr(L ³) ₄	2.18	-	74.2	9.36	СНН, РСА, РФА, МС, ТГА, ¹ H, ¹⁹ F ЯМР
11 – Pb(L ³) ₂	2.38	3.37	75.1	4.11	СНН, РСА, РФА, МС, ТГА, ¹ H, ¹³ C, ¹⁹ F ЯМР
12 – [Fe(L ³) ₂ OEt] ₂	2.01	1.96	85.5	3.05	СНН, РСА, РФА, ТГА
13 – [Fe(L ³) ₂ O'Pr] ₂	2.02	1.97	85.4	3.05	СНН, РСА, РФА, ТГА
15 – Cu(L ²)(dpm)	-	-	-	-	СНН, РФА, МС,
16 – [Ni(L ²)(dpm)] ₂	2.00 (Ni1) 1.96 (Ni2)	2.07 (Ni1) 2.15 (Ni2)	90.8 (Ni1) 91.5 (Ni2)	2.96	СНН, РСА, РФА, МС, ТГА
23 – Cu(hfac)(L ⁴)	-	-	-	-	СНН, ¹³ C ЯМР, ТГА
24 – Pb(hfac)(L ⁴)	-	-	-	-	СНН, ¹³ C ЯМР, ТГА
25 – [La(dpm) ₂ (L ³)] ₂	-	-	-	-	СНН, РФА, ТГА
26 – [La(L ³) ₂ (dpm)] ₂	2.47	2.68	62.3	3.80	СНН, РСА, РФА, ТГА
27 – [La(L ³) ₃] ₂	2.47	2.67	67.1	3.80	СНН, РСА, РФА, ТГА, ¹ H, ¹⁹ F ЯМР

* – мостиковые связи

На основе анализа данных РФА и масс-спектрометрии предположено, что некристаллические комплексы $M(L^3)_2$ состоят из димерных молекул аналогично комплексам **5** и **7**.

Таблица 2
Сравнение основных расстояний М-Л (Å) в комплексах **5**, **7** и **16**

	5	7	16		5	7	16
M(1)-O(1)	1.970(3)	1.990(3)	1.973(5)	M(2)-O(7)	1.951(3)	1.964(2)	1.935(4)
M(1)-O(2)	2.014(3)	2.043(2)	2.000(4)	M(2)-O(8)	1.949(3)	1.964(3)	1.947(4)
M(1)-O(3)	2.001(3)	2.037(2)	2.010(4)	M(2)-O(5)	1.971(3)	1.980(2)	1.961(4)
M(1)-O(4)	2.024(3)	2.103(2)	2.029(3)	M(2)-O(6)	1.996(3)	2.064(2)	1.996(4)
M(1)-O(5)*	2.028(3)	2.095(2)	2.028(4)	M(2)-O(4)*	2.132(3)	2.132(2)	2.149(4)
M(1)-O(15)	2.105(3)	2.167(2)	2.120(4)	M(1)-M(2)	2.9316(6)	3.1254(5)	2.958(10)

* – мостиковые связи

Комплексы Pb(II) **11** и Fe(III) **12**, **13** также являются димерами. **11** имеет непланарное строение (рис. 3а), угол между нормальными к плоскостям хелатных металлоциклов составляет 65° . Длины ковалентных Pb-O связей лежат в интервале 2.328-2.435 Å, хелатный валентный угол $\langle O-Pb-O \rangle$ 75.1° . Молекулы *cis*-Pb(L³)₂ объединены в димерные ассоциаты за счет двух мостиковых связей Pb-O(3) (2.94 Å) между соседними молекулами. Т.о., координация атома Pb в димере дополняется до (4+2) и расстояние Pb...Pb – 4.11 Å. Между соседними димерами в кристалле образуются по 4 мостиковые связи Pb-O(20) (2.935 Å), с участием ОСН₃-групп по две с каждого димера. В результате димеры упакованы в ячеистые слои вдоль плоскости (101) (рис. 3б). Вторая ОСН₃-группа с атомом O(10) не участвует в дополнительной координации и остается свободной. В итоге реализуется координация PbO₆. Расстояние от свинца до ближайших атомов фтора соседней молекулы составляет 3.307 и 3.474 Å.

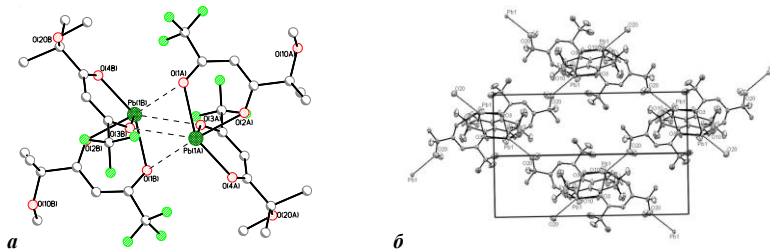


Рис. 3. Молекулярная структура **11**-Pb(L³)₂ (а) и фрагмент кристаллической структуры **11**-Pb(L³)₂, вид вдоль направления 101(б)

В **12**, **13** каждый атом железа связан с четырьмя О-атомами двух β-дикетонатов и образует две мостиковые связи с О-атомами двух алкоголятов (рис. 4), которые короче, чем хелатные связи. Расстояние Fe...Fe практически одинаковое – 3.05 Å, табл. 1, порядка суммы атомных радиусов Fe (~3.12 Å). Метокси-группы β-дикетонатов лигандов остаются свободными.

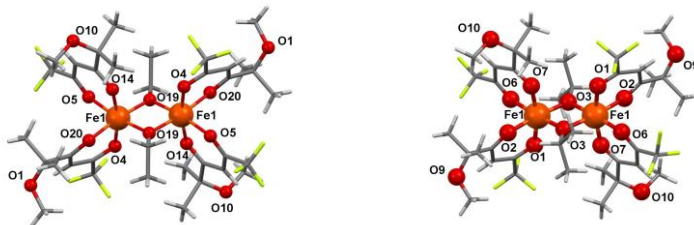


Рис. 4. Структура комплексов типа $[\text{Fe}(\text{L}^3)_2\text{OR}]_2$, R = Et, ^1Pr

Комплексы циркония **9** и **10** имеют мономерное строение. В структуре **9** имеется две кристаллографически независимые молекулы, их строение с нумерацией атомов приведено на рис. 5а. Обе молекулы **9** не имеют элементов симметрии и отличаются расположением и ориентацией OCH_3 -групп. Сублимацией эти два изомера разделить не удалось. Центральный атом циркония в **9** и **10** координирует 8 О-атомов четырёх лигандов. Координационный полиэдр циркония в обоих комплексах – квадратная антипризма. Для **9** среднее значение длины связей Zr-O равно 2.186 Å, а значения хелатных валентных углов O-Zr-O лежат в интервале 73.8-74.8°. **10** имеет только один тип молекул в упаковке, рис. 5б и более короткие расстояния Zr...Zr 9.365 Å, чем в **9** (9.896–13.100 Å). В кристалле наблюдаются только ван-дер-ваальсовы взаимодействия.

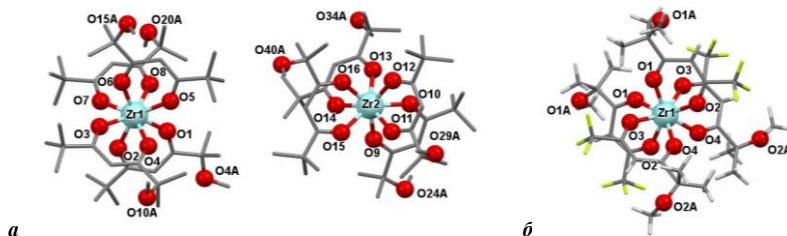


Рис. 5. Структура комплексов **9** – $\text{Zr}(\text{L}^3)_4$ (а) и **10** – $\text{Zr}(\text{L}^3)_4$ (б)

Исследование состава газовой фазы методом масс-спектрометрии.

В масс-спектрах монометалльных комплексов **1**, **5**, **7** с нефторированным лигандом L^2 не было зарегистрировано пиков, соответствующих биядерным

частицам. Учитывая, что в кристаллическом состоянии **5** и **7** являются димерами, сделан вывод, что при нагревании происходит диссоциация и комплекс переходит в газовую фазу в виде мономеров. Для фторированных комплексов **2**, **4**, **6**, **8** зарегистрированы пики биядерных ионов, что указывает, что эти комплексы в газовой фазе состоят из димеров. Можно полагать, что эти бис-хелатные комплексы Mn, Co, Ni, Zn с фторированным лигандом L^3 имеют димерное строение и в конденсированной фазе.

Термические свойства. Все синтезированные монометалльные комплексы **1-13** переходят в газовую фазу без разложения при нагревании, что подтверждено сублимационным тестом (температура сублимации $^{\circ}C$ / при пониженном давлении $/10^{-2}$ Торр: **1**- 135, **2**- 160, **3**- 120 (испарение), **4**- 130, **5**- 130-135, **6**- 160, **7**- 130, **8**- 120, **9**- 200, **10**- 140, **11**- 130, **12**, **13**- 130) и данными комплексного термического анализа в потоке гелия (потеря массы 92-100 %, (рис. 6). Повышенной летучестью обладают комплексы Zn и Fe, для которых температура 50 %-ной потери массы примерно на 50° ниже по сравнению с остальными (рис. 6а). Летучесть алкоголятных производных Fe **12** и **13** почти одинаковая, потеря массы >90 % (рис. 6б). Для комплексов Zr(IV) показано, что наличие терминальных OCH_3 -групп в лиганде отрицательно сказывается на летучести, тогда как введение трифторметильной группы ожидается ее повышает (данные ТГА, рис. 6в). Масс-спектрометрическое исследование показало, что термоллиз паров комплексов Zr начинается при $T > 250$ и $270^{\circ}C$, максимальная степень разложения достигается при $T > 350$ и $410^{\circ}C$ для фторированного комплекса **10** и нефторированного **9**, соответственно. Таким образом, термическая устойчивость паров комплексов Zr изменяется в ряду $Zr(dpm)_4 > \mathbf{9} > \mathbf{10}$.

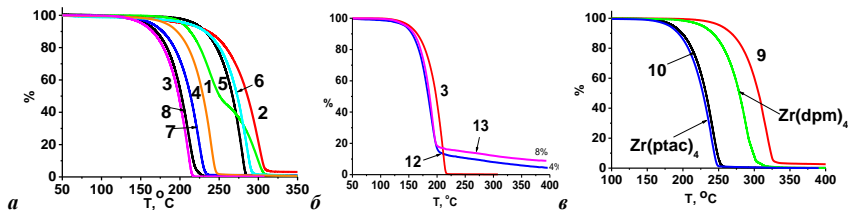


Рис. 6. Кривые ТГ комплексов **1** – $Mn(L^3)_3$, **2** – $Mn(L^3)_2$, **3** – $Fe(L^3)_3$, **4** – $Co(L^3)_2$, **5** – $Ni(L^3)_2$, **6** – $Ni(L^3)_2$, **7** – $Zn(L^3)_2$, **8** – $Zn(L^3)_2$ (*а*); **3** – $Fe(L^3)_3$ в сравнении с **12** – $[Fe(L^3)_2OEt]_2$, **13** – $[Fe(L^3)_2O^iPr]_2$ (*б*); **9** – $Zr(L^3)_4$ и **10** – $Zr(L^3)_4$ в сравнении с $Zr(dpm)_4$, $Zr(ptac)_4$ (*в*)

Магнитные свойства комплексов 1-3, 5-6 исследованы методом Фарадея. Линейный характер зависимости величины обратной магнитной восприимчивости $1/\chi$ от температуры позволил провести аппроксимацию полученных экспериментальных данных по закону Кюри-Вейса. Для комплекса **1** величина эффективного момента соответствует Mn^{3+} ($4.9 \mu_B$),

для комплекса **2** – Mn^{2+} ($5.9 \mu\beta$). Переход от комплексов с лигандом L^2 к фторированному L^3 сопровождается сменой знака константы Вейса, $\theta = +6K$ (**1**); $-7K$ (**2**); $-16K$ (**4**); $+9K$ (**5**); $-4K$ (**6**) с положительного на отрицательный, что соответствует смене типа взаимодействий с ферромагнитного на антиферромагнитный.

2) Гетерометаллические комплексы с метокси-замещенными β -дикетонатами, содержащие комбинации металлов Cu-Pd, M-Pb (M=Co, Ni, Cu), Cu-Ln (табл. 3), получены методом сокристаллизации. Навески соответствующих β -дикетонатов металлов растворяли в некоординирующих органических растворителях (толуол, гептан, хлороформ). Начальное соотношение компонентов было 1:1, при повторных экспериментах оно зависело от состава получаемых гетерокомплексов. При выделении и очистке использовали перекристаллизацию и вакуумную градиентную сублимацию. Выходы при образовании однофазных образцов были количественными. В качестве исходных использовали как полученные нами новые комплексы с метокси-замещенными β -дикетонатами, так и β -дикетонаты металлов, структура и свойства которых известны.

Т а б л и ц а 3

Полученные в работе гетерометаллические комплексы

Комплекс	M-O, Å	M-O*, Å	O-M-O, °	Методы характеристики
14 – $[Pd(L^3)_2Cu(hfac)_2]$	1.98 (Pd) 1.93 (Cu)	2.66(Cu)	94.5 (Pd) 92.2 (Cu)	CHN, PCA, РФА, МС, ТГА, метод потока
17 – $[Pb(L^3)_2Co_2(hfac)_4]$	2.36(Pb) 2.03(Co)	2.67 (Pb) 2.09 (Co)	71.0 (Pb) 88.0 (Co)	CHN, PCA, РФА, МС, ТГА, метод потока
18 – $[Pb(L^3)_2Ni_2(hfac)_4]$	2.37 (Pb) 2.02 (Ni)	2.69 (Pb) 2.05 (Ni)	71.0 (Pb) 89.0 (Ni)	CHN, PCA, РФА, МС, ТГА
19 – $[транс-Cu(L^3)_2(Pb(hfac)_2)_2]$	2.48 (Pb) 1.93 (Cu)	2.66 (Pb) 2.58 (Cu)	71.9 (Pb) 87.6 (Cu)	CHN, PCA, РФА, ТГА
20 – $[транс-Cu(L^1)_2Pb(hfac)_2]_n$	2.52 (Pb) 1.92 (Cu)	2.76 (Pb) 2.77 (Cu)	71.0 (Pb) 93.9 (Cu)	CHN, PCA, РФА, ТГА
21 – $[транс-Cu(L^4)_2Pb(hfac)_2]$	2.46 (Pb) 1.92 (Cu)	2.86 (Pb) 2.66 (Cu)	71.9 (Pb) 93.5 (Cu)	CHN, PCA, РФА, ТГА
22 – $[цис-Cu(L^5)_2Pb(hfac)_2]$	2.45 (Pb) 1.92 (Cu)	2.83 (Pb) 2.67 (Cu)	71.3 (Pb) 92.5 (Cu)	CHN, PCA, РФА, ТГА
28 – $[(La(L^4)_2(dpm))_2Cu(dpm)_2]$	2.46 (La) 1.93 (Cu)	2.69 (La) 2.60 (Cu)	67.0 (La) 92.0 (Cu)	CHN, PCA, РФА, ТГА
29 – $[(Pr(L^4)_2(dpm))_2Cu(dpm)_2]$	2.43 (Pr) 1.93 (Cu)	2.67 (Pr) 2.60 (Cu)	61.0 (Pr) 92.0 (Cu)	CHN, PCA, РФА, ТГА
30 – $[(Sm(L^4)_2(dpm))_2Cu(dpm)_2]$	-	-	-	CHN, РФА, ТГА
31 – $[(Gd(L^4)_2(dpm))_2Cu(dpm)_2]$	-	-	-	CHN, РФА, ТГА
32 – $[(La(L^5)_2(dpm))_2Cu(dpm)_2]$	-	-	-	CHN, РФА, ТГА

Исследование системы Cu-Pd в значительной степени определялось практической важностью: ранее полученный в нашей Лаборатории $[\text{Pd}(\text{L}^2)_2\text{Cu}(\text{L}^2)_2]$, содержащий метокси-замещенный β -дикетонатный лиганд, является перспективным прекурсором для газофазного осаждения Cu-Pd пленок [Krisyuk V.V. и др., *ChemPlusChem.*, 80, 2015, 1457]. В рамках работы решалась задача повышения летучести биметаллического прекурсора. Были исследованы системы с F-содержащими метокси-замещенными комплексами. Установлено, в системах $\text{Cu}(\text{L}^3)_2 + \text{Pd}(\text{L}^2)_2$ и $\text{Cu}(\text{L}^3)_2 + \text{Pd}(\text{L}^3)_2$ сокристаллизация не происходит. В системе $\text{Pd}(\text{L}^3)_2 + \text{Cu}(\text{L}^2)_2$ образуется твердый раствор состава $\{[\text{Pd}(\text{L}^3)_2\text{Cu}(\text{L}^2)_2] [\text{Cu}(\text{L}^2)_2]_2\}$, который при сублимации разделяется на компоненты. Полученные результаты показывают, что F-содержащие комплексы Pd – плохие доноры для комплексообразования. Поэтому в качестве второго компонента использовали более сильный акцептор – гексафторацетилацетонат Cu(II). В результате был получен гетерокомплекс **14**. Основной структурный мотив – цепочки чередующихся молекул с мостиковыми связями между атомами Cu и O OCH₃-групп комплекса Pd, рис. 7. Мостиковая связь Cu-O длиннее, чем хелатные связи Cu-O (~1.9Å), табл. 3, но короче, чем подобная мостиковая связь в $[\text{Pd}(\text{L}^2)_2\text{Cu}(\text{L}^2)_2]$. По данным вакуумной сублимации и ТГА, новый комплекс более летучий (90-100°C), чем $[\text{Pd}(\text{L}^2)_2\text{Cu}(\text{L}^2)_2]$ (140°C), рис. 8а. По данным масс-спектрометрии термораспад паров **14** начинается при $T \sim 250^\circ\text{C}$. Методом потока в He в квазиравновесных условиях определены температурные зависимости давления насыщенного пара, рис. 8б и термодинамические характеристики парообразования (табл. 5). Т.о., данные термического анализа и тензиметрии показывают, что использование F-содержащих лигандов позволяет существенно увеличить летучесть гетерометаллического комплекса.

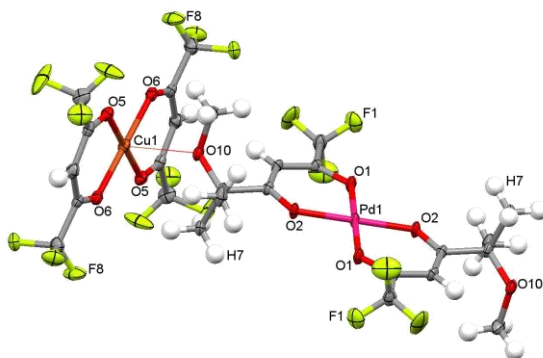


Рис. 7. Фрагмент структуры **14** – $[\text{Pd}(\text{L}^3)_2\text{Cu}(\text{hfac})_2]$, Cu1-O10 = 2.66 Å

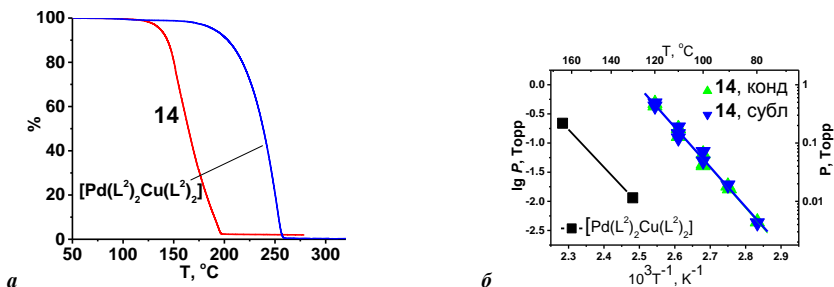


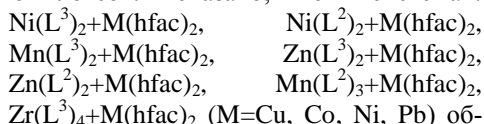
Рис. 8. Сравнение ТГ кривых (а) и давления насыщенного пара комплексов 14 – $[\text{Pd}(\text{L}^3)_2\text{Cu}(\text{hfac})_2]$ и $[\text{Pd}(\text{L}^2)_2\text{Cu}(\text{L}^2)_2]$ (б)

Исследование возможности получения гетерокомплексов сокристаллизацией новых монометокси-замещенных дикетонатов металлов между собой.

В результате комбинаторного исследования проверена возможность сокристаллизации для 33 комбинаций. Для большинства систем образовались вязкие или некристаллические продукты, после сублимации – стеклообразные продукты, т.е. наличие свободных OCH_3 -групп затрудняет кристаллизацию комплексов, приводя к образованию стеклообразных продуктов. Исследование систем $\text{Cu}(\text{dpm})_2 + \text{Ni}(\text{L}^2)_2$ и $\text{Cu}(\text{L}^2)_2 + \text{Ni}(\text{dpm})_2$, где один из компонентов не содержит OCH_3 -групп, показало, что образования гетерометаллического комплекса не происходит, а наблюдается обмен лигандами. Продуктами сокристаллизации являются разнолигандные комплексы 15 и 16. Структура биядерного комплекса 16 – $[\text{Ni}(\text{L}^2)(\text{dpm})_2]$ аналогична гомолигандному 5 с метокси-замещенным лигандом. По данным ТГА, разнолигандный комплекс более летучий, чем гомолигандный.

Сокристаллизация метокси-замещенных комплексов с $\text{M}(\text{hfac})_2$.

На следующем этапе в качестве второго компонента при сокристаллизации были выбраны гексафторацетилацетонаты металлов, поскольку они являются сильными кислотами Льюиса, что может способствовать образованию гетерометаллических комплексов. Показано, что в системах:



образуются стеклообразные или вязкие продукты. Здесь просматривается тенденция: если исходный монометаллический комплекс плохо кристаллизуется, то вероятно получить такой же гетерометаллический комплекс. Поэтому было ре-

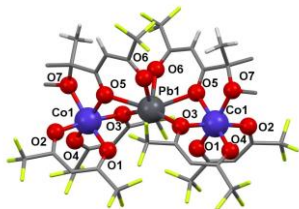


Рис. 9. Структура комплекса 17 – $[\text{Pb}(\text{L}^3)_2\text{Co}_2(\text{hfac})_4]$

шено инвертировать комбинацию металлов и лигандов. В результате сокристаллизации гексафторацетилацетонатов переходных металлов Co(II) и Ni(II) с метокси-замещенным β-дикетонатом Pb(II) **11**-Pb(L³)₂ образуются кристаллические гетерометаллические комплексы **17** и **18**. По данным РФА и РСА эти комплексы изоструктурные. Кристаллическая структура комплексов молекулярная на основе трехъядерных молекул (рис. 9). Атом Pb, кроме четырех хелатных связей Pb-O, образует две мостиковые связи Pb-O с ближайшими хелатными O-атомами hfac-лиганда соседних комплексов. Атомы переходных металлов, кроме четырех хелатных связей, образуют мостиковые связи M-O с ближайшими O-атомами хелатных и OCH₃-групп комплекса Pb, дополняя координацию до КЧ=6. Расстояние Pb...Co и Pb...Ni 3.506 Å и 3.543 Å, соответственно (табл. 4).

Таблица 4
Средние длины связей М-О (Å) и хелатные углы (°) для **17** и **18**

	Pb-O _х	Pb-O _{хм}	M-O _х	M-O _{хм}	M-O*	Pb...M	O-Pb-O	O-M-O
17	2.365(5)	2.667(1)	2.032(2)	2.062(3)	2.111(4)	3.506	71	88
18	2.366(7)	2.688(7)	2.016(3)	2.023(3)	2.077(4)	3.543	71	89

х – хелатные; хм – хелатно-мостиковые; * – мостиковые связи

Трехъядерные комплексы **17** и **18** сублимируются без изменения состава при $T = 150$ и 160°C , соответственно. ТГА также подтверждает, что Co-содержащий **17** более летучий, чем Ni-содержащий **18** (рис. 10а). Из рис. 10б видно, что биядерный Cu-Pd комплекс **14**, имеющий одинаковый с трехъядерным Co-Pb комплексом **17** набор лигандов, более летучий, несмотря на полимерную структуру. Термодинамические параметры парообразования представлены в табл. 5.

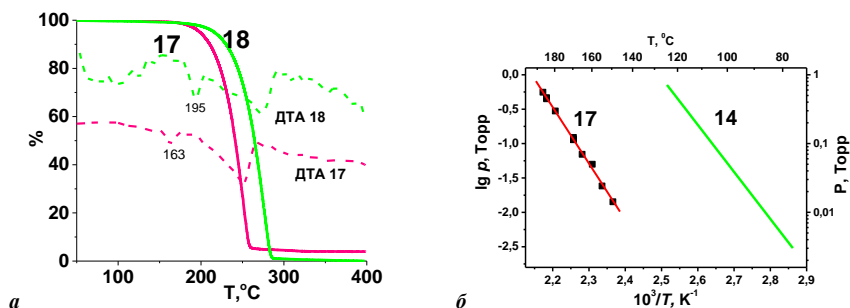


Рис. 10. Сравнение ТГ кривых **17** – [Pb(L³)₂Co₂(hfac)₄] и **18** – [Pb(L³)₂Ni₂(hfac)₄] (а); сравнение давления насыщенного пара **17** – [Pb(L³)₂Co₂(hfac)₄] и **14** – [Pd(L³)₂Cu(hfac)₂] (б)

**Температурные зависимости давления насыщенного пара
и термодинамические характеристики сублимации комплексов 14 и 17**

	Процесс	Число точек	$\ln p/p^0 = A-B/T$		$\Delta H < T >$ кДж/моль	$\Delta S < T >$ Дж/моль·К	Темп. интервал, К
			A	B			
14	Сублимация	11	33.07	15922	132 ± 5	275 ± 12	353-393
17	Сублимация	11	33.73	18841	156 ± 2	280 ± 8	422-460

При исследовании магнитных свойств трехъядерных комплексов **17** и **18**, для комплекса с Со наблюдается различный ход кривых при охлаждении и нагревании, которое указывает на фазовый переход $\Theta = +1(5)K$ (охлаждение) и $+3(2)K$ (нагрев). Отрицательное значение $\Theta = -23(2)K$ для **18**, указывает на антиферромагнитное взаимодействие между парамагнитными центрами.

Сравнение продуктов сокристаллизации на основе моно- и диметокси-замещенных дикетонатов на примере системы $CuL_2 + Pb(hfac)_2$.

Для выявления влияния увеличения числа OCH_3 -групп в лиганде исходного монометалльного комплекса на состав продуктов сокристаллизации были исследованы системы, содержащие комплексы меди(II) $Cu(L^1)_2$, $Cu(L^3)_2$, $Cu(L^4)_2$, $Cu(L^5)_2$ и $Pb(hfac)_2$ в качестве второго компонента.

При сокристаллизации эквимольных количеств монометокси-замещенного *транс*- $Cu(L^3)_2$ с $Pb(hfac)_2$ образуется трехъядерный гетерокомплекс **19** (рис. 11а). Отметим, что такой же комплекс образуется и в инвертированной системе $(Cu(hfac)_2 + Pb(L^3)_2)$. Дикетонат меди находится в центре гетерокомплекса и имеет *транс*-конфигурацию. Плоскоквадратная координация атома Cu дополняется до искаженного октаэдра мостиковыми контактами Cu-O7 с ближайшими хелатными O-атомами комплексов Pb. Комплекс Pb имеет типичное непланарное строение, в нем центральный атом, кроме 4-х хелатных связей Pb-O, образует мостиковые связи Pb-O1 с ближайшими хелатным O-атомами и Pb-O5 с O-атомом OCH_3 -группы дикетоната меди. Расстояние Cu...Pb составляет 3.696 Å.

Структурными единицами гетерокомплекса **20** являются цепочки координационных полимеров из чередующихся молекул комплексов монометокси-замещенного *транс*- $Cu(L^1)_2$ и $Pb(hfac)_2$. Плоскоквадратная координация атома меди дополняется до квадратнобипирамидальной мостиковыми контактами с ближайшими хелатными O-атомами комплекса Pb. Комплекс Pb имеет типичное непланарное строение, в котором центральный атом кроме 4-х хелатных связей Pb-O образует ряд мостиковых связей с ближайшими O-атомами комплекса Cu, включая OCH_3 -группы. Образованию координационного полимера, по-видимому, способствует меньший объем заместителя $-CH_3$ в полученном **20** по сравнению с ^{-1}Bu в $[cis-Cu(L^2)_2Pb(hfac)_2]$ [Krisyuk V.V. и др., J. Coord. Chem 68, 2015, 1890].

Т. о., для исследованной серии можно заключить, что для ряда лигандов HL^2 , HL^3 , HL^1 по мере уменьшения объёма заместителя $C(CH_3)_3 > CF_3 > CH_3$ степень олигомеризации получаемых гетерометаллических комплексов увеличивается в порядке $[цис-Cu(L^2)_2Pb(hfac)_2] > \mathbf{19} > \mathbf{20}$.

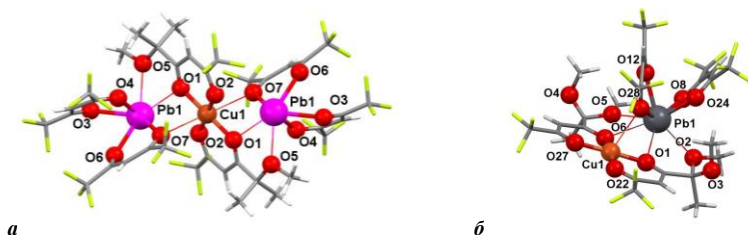


Рис. 11. Структура гетерометаллических комплексов $\mathbf{19}$ – $[транс-Cu(L^3)_2(Pb(hfac)_2)_2]$ (а) и $\mathbf{22}$ – $[цис-Cu(L^5)_2Pb(hfac)_2]$ (б)

Гетерометаллический комплекс $\mathbf{21}$ тоже является 1D координационным полимером из цепочек чередующихся молекул диметокси-замещенного $Cu(L^4)_2$ и $Pb(hfac)_2$. $Cu(L^4)_2$ сохраняет *транс*-конфигурацию и занимает две кристаллографически независимые позиции. Плоскоквадратная координация атома Cu дополняется до квадратнопирамидальной мостиковыми контактами с ближайшими хелатными O-атомами комплекса Pb. Комплекс Pb имеет типичное непланарное строение, в котором центральный атом кроме 4-х хелатных связей Pb-O образует ряд коротких и длинных контактов ($>3 \text{ \AA}$) с ближайшими O-атомами комплекса Cu, включая OCH_3 -группы по одной от каждого лиганда. У комплекса Cu в каждом из двух лигандов по одной OCH_3 -группе остаются свободными.

При сокристаллизации диметокси-замещенного *транс*- $Cu(L^5)_2$ с $Pb(hfac)_2$ комплекс Cu изомеризуется с образованием биядерного гетерометаллического комплекса $\mathbf{22}$ (рис. 11б). В $\mathbf{22}$ координационное окружение атома Cu дополняется до квадратнопирамидальной (КЧ=5) мостиковым контактом Cu-O5 с ближайшими хелатными O-атомами комплекса

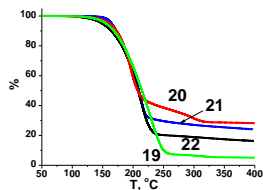
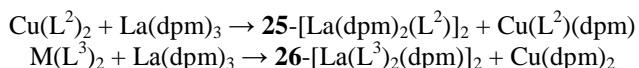


Рис. 12. Сравнение ТГ кривых $\mathbf{19}$ – $[транс-Cu(L^3)_2(Pb(hfac)_2)_2]$, $\mathbf{20}$ – $[транс-Cu(L^1)_2Pb(hfac)_2]_n$, $\mathbf{21}$ – $[транс-Cu(L^4)_2Pb(hfac)_2]$, $\mathbf{22}$ – $[цис-Cu(L^5)_2Pb(hfac)_2]$

Pb. Комплекс Pb имеет типичное непланарное строение, в котором центральный атом кроме 4-х хелатных связей Pb-O образует еще 4 коротких контакта с ближайшими O-атомами комплекса Cu, включая OCH_3 -группы по одной от каждого лиганда. Расстояние Cu...Pb составляет 3.73 \AA . Т. о., у комплекса Cu опять в каждом лиганде по одной OCH_3 -группе остаются свободными. По данным ТГА-ДТА гетерокомплекс $\mathbf{19}$ переходит в газовую фазу

практически без разложения (нелетучий остаток около 5%), сублимируется при $T=110^{\circ}\text{C}$ ($p=10^{-2}$ Торр) в виде одной зоны. Гетерокомплекс **20** имеет близкую летучесть с исходными монометалльными комплексами, однако его термическая устойчивость после плавления значительно меньше: нелетучий остаток при 350°C составляет 28%, а для исходных комплексов <6%. **20** сублимируется при $T=120^{\circ}\text{C}$ ($p=10^{-2}$ Торр) в виде одной зоны. При сублимационном тесте в тех же условиях гетерокомплекс **21** плавится. При этом наблюдалось две зоны конденсации, более летучая фаза – это разнолигандный комплекс Cu **23**, менее летучая – собственно гетерокомплекс **21**. В лодочке остается белый остаток – разнолигандный комплекс Pb **24**, который можно пересублимировать при 150°C . **22** можно пересублимировать в вакууме в одну зону конденсации $T=120^{\circ}\text{C}$ ($p=10^{-2}$ Торр). Т. о., сравнивая данные ТГА для **19-22**, рис. 12, можно заключить, что термическая устойчивость гетерокомплексов уменьшается с увеличением числа OCH_3 -групп в лиганде. Это можно объяснить формальным увеличением реакционных центров в диметокси-замещенных комплексах.

Исследование сокристаллизации метокси-замещенных дикетонатов переходных металлов с $\text{Ln}(\text{dpm})_3$. Полученные нами данные показывают, что в монометалльных и гетерометаллических комплексах с диметокси-замещенными лигандами одна из OCH_3 -групп остается свободной. Чтобы задействовать все OCH_3 -группы в диметокси-производных, было решено использовать при сокристаллизации в качестве второго компонента комплексы лантаноидов, центральный атом которых имеет большое КЧ. Для сравнения также исследовали сокристаллизацию с монометокси-замещенными комплексами. Установлено, что в системах с монометокси-замещенными лигандами при эквимолярном соотношении компонентов происходит обмен лигандами без образования гетерокомплексов:



В **26** все OCH_3 -группы лигандов задействованы внутри биядерного разнолигандного комплекса. КЧ лантана равно 10. Расстояние La-La в димере составляет 3.80 Å. В связи с обнаружением обмена лигандами, были исследованы системы с разным соотношением исходных комплексов: $\text{Cu}(\text{L}^3)_2 + \text{La}(\text{dpm})_3$ 3:2 и $\text{Cu}(\text{L}^3)_2 + \mathbf{26}$ 1:1. При такой комбинации компонентов происходит полный обмен лигандами, и в обоих случаях образуется гомолептический комплекс **27**- $\text{La}(\text{L}^3)_3$. Т. о., установлено, что в лантановых системах с монометокси-замещенными лигандами образования гетерометаллических комплексов не происходит. Однако сокристаллизация в таких системах может использоваться как простой способ получения комплексов лантана с фторсодержащими дикетонами путем реак-

ции обмена лигандами. Комплексы **25**, **26**, **27** сублимируют в вакууме при температуре $\sim 200^\circ\text{C}$ ($p=10^{-2}$ Торр).

Сокристаллизация диметокси-производных с $\text{Ln}(\text{dpm})_3$ приводит к образованию изоструктурных Cu-Ln комплексов **28-32**. Основной структурный мотив этих гетерокомплексов – 1D координационный полимер из чередующихся моноядерных комплексов Cu и биядерных разнолигандных комплексов лантаноидов, связанных донорно-акцепторными взаимодействиями между O-атомами OCH_3 -групп и атомами Cu, рис. 13.

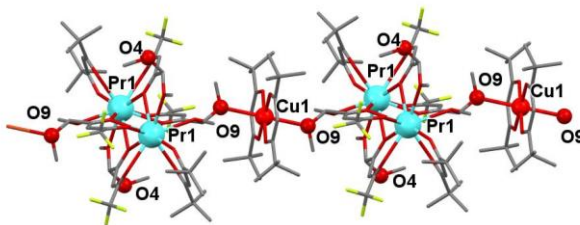


Рис. 13. Фрагмент цепочки гетерометаллического комплекса **29** – $[(\text{Pr}(\text{L}^4)_2(\text{dpm}))_2\text{Cu}(\text{dpm})_2]$

В гетерокомплексе атом Cu дополняет свое координационное окружение до КЧ= 4+2 O-атомами одной из OCH_3 -групп димерного комплекса лантаноида. Другая смежная OCH_3 -группа того же заместителя связана мостиковой связью с атомом лантаноида. Т. о., реализуется координация типа $\text{Cu}-\text{O}^{\wedge}\text{O}-\text{La}$. Длина мостиковых связей $\text{Cu}-\text{O} \sim 2.6\text{\AA}$, табл. 3. КЧ(Ln)= 10. Расстояние $\text{Ln}\dots\text{Ln}$ в биядерном разнолигандном лантаноидном фрагменте равно $\sim 3.8\text{\AA}$. Однако, следует отметить, что еще пара OCH_3 -групп в лантаноидном димере остается свободной. Комплексы **28-32** нелетучие и разлагаются при нагревании в вакууме. При исследовании магнитных свойств получены отрицательные значения константы Вейса для **29** ($\Theta = -27(3)\text{K}$) и **31** ($\Theta = -25(3)\text{K}$), что указывает на антиферромагнитное упорядочение между атомами металлов в цепочке, а $\Theta = 5(5)\text{K}$ для **28** указывает на ферромагнитное взаимодействие между атомами меди.

3) Тестирование выбранных гетерометаллических комплексов в качестве прекурсоров для получения многокомпонентных неорганических пленок методом химического осаждения из газовой фазы (MOCVD). Для решения этой задачи по совокупности термических свойств были выбраны гетерометаллические комплексы **14**, **17** и **18**. Результаты исследования полученных Cu-Pd пленок сведены в табл. 6. Установлено, что основная кристаллическая фаза пленок – это упорядоченный интерметаллид – ОЦК фаза. При термической активации соотношение металлов в пленке практически не зависит от температуры осаждения в пределах ошибки определения, оставаясь $\sim 1:1$ при $250\text{-}400^\circ\text{C}$ (рис.

14а). Для сравнения для ранее исследованного прекурсора $[\text{Pd}(\text{L}^2)_2\text{Cu}(\text{L}^2)_2]$ [Krisyuk V.V. *и др.*, *ChemPlusChem.*, 80, 2015, 1457] состав биметаллических пленок сильно зависит от T осаждения. Изучение морфологии Cu-Pd пленок, полученных из **14**, методом СЭМ на кремниевых подложках, показало, что с повышением температуры осаждения увеличивается размер кристаллитов и сплошности пленки за счет слияния кристаллитов. Применение вакуумно-ультрафиолетового (ВУФ) облучения подложки не имеет значительного влияния на морфологию и скорость роста пленки. Однако, при максимальной использованной температуре осаждения (400°C) при использовании ВУФ наблюдается существенный рост толщины пленки за счет пористости, рис. 14б.

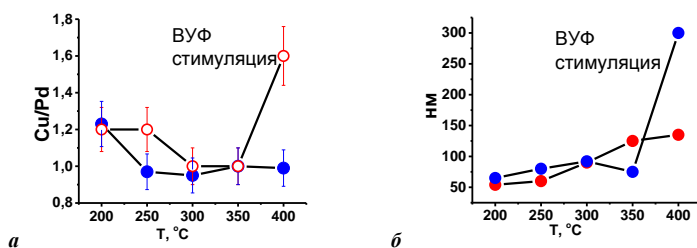


Рис. 14. Соотношение металлов в пленках по данным ААС (а) и график зависимости толщины пленки от температуры осаждения (б)

Возможно, при данных условиях происходит разложение прекурсора в газовой фазе, когда образующиеся наночастицы металла оседают на подложке, формируя пористые неплотные слои. По данным РФЭС, в пленке, полученной при 400°C с ВУФ-стимуляцией, содержание углеродных примесей составляет ~ 10 ат.% в толще пленки.

Таблица 6

Состав и толщина (СЭМ) полученных Cu-Pd пленок (на SiO_2 подложках)

$T_{\text{разлож.}}$ $^\circ\text{C}$	Толщина пленок, нм без / с ВУФ	РФА Pd, ат. % без / с ВУФ	Cu/Pd (ат. % / ат. %)		
			РФА без / с ВУФ	ААС без / с ВУФ	ЭДС без / с ВУФ
200	54/65	47/42	1.12/1.38	1.23/1.2	1.65/1.38
250	60/80	44/45	1.27/1.22	0.97/1.20	1.27/1.37
300	90/92	42/43	1.38/1.32	0.95/1.0	1.4/1.36
350	125/75	42/42	1.38/1.38	1.0/1.0	1.44/1.29
400	135/300	42/44	1.38/1.26	0.99/1.6	1.35/1.33

Впервые были исследованы трехъядерные β -дикетонатные комплексы **17**, **18** как CVD прекурсоры. По данным РФА основные кристаллические фазы пленок, полученных из **17** – CoO , Co_3O_4 и PbF_2 , из **18** – NiO

и NiPbF_6 . Элементный анализ пленок проведен с помощью ЭДС, чтобы выяснить основные тенденции изменения состава пленки в зависимости от T осаждения. Содержание Co по отношению к Pb падает с увеличением T осаждения независимо от материала подложки, рис. 15а-б. На кремниевых подложках содержание углерода и кислорода падает симбатно при повышении T осаждения. Это означает, что C и O происходят из одного источника, а именно из органической части прекурсора. Такая тенденция соблюдается для всех полученных пленок. Содержание фтора в пленках мало и монотонно падает по мере увеличения T осаждения, что можно объяснить окислением материала пленки и более эффективным удалением остатков лигандов из пленки. Фазовый состав пленок, полученных из **18**, принципиально отличается от предыдущего случая. Здесь уже наблюдается образование гетерометаллических фаз. В отличие от Co/Pb системы, здесь содержание никеля в пленках увеличивается по мере увеличения T осаждения, рис. 15в-г, хотя остальные тенденции по составу аналогичны. На SiO_2 подложках никеля становится больше, что можно объяснить значительной диффузией NiO в подложку из аморфного SiO_2 .

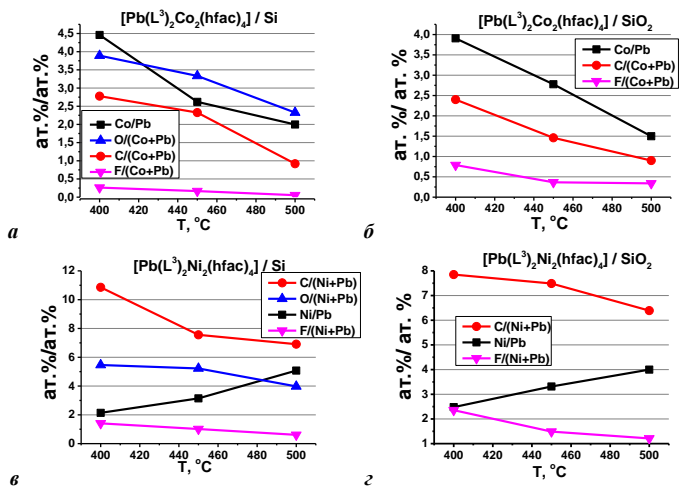


Рис. 15. Соотношение концентраций основных компонентов пленок, полученных из **17** – $[\text{Pb}(\text{L}^3)_2\text{Co}_2(\text{hfac})_4]$ и **18** – $[\text{Pb}(\text{L}^3)_2\text{Ni}_2(\text{hfac})_4]$

В третьей главе приведены перечень используемых реактивов, также описаны методики синтеза летучих монометаллических и гетерометаллических комплексов с метокси-замещенными β -дикетонатными лигандами и их характеристики. Кроме того, приведены

условия осаждения и методы исследования многокомпонентных неорганических тонких пленок.

В заключении обобщены полученные результаты и указано возможное дальнейшее развитие работы.

Основные результаты и выводы

1. Проведено комплексное исследование ряда монометаллических и гетерометаллических комплексов с метокси-замещенными дикетонатными лигандами. Получено 32 новых комплекса, в том числе 20 монометаллических комплексов ML_n , $n=2-4$, $M = Mn(II), Mn(III), Fe(III), Co(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II), La(III), Zr(IV)$; и 12 гетерометаллических комплексов $Cu-M$, $M=Pb, Pd, Ln, Pb-Co(Ni)$. Определена кристаллическая структура для 20 соединений.
2. Обнаружено, что большинство полученных монометаллических комплексов с монометокси-замещенными лигандами образуют димеры в кристаллическом состоянии за счет мостиковых связей с участием атомов кислорода как хелатных, так и из метокси-групп. Соединения $Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II)$ имеют структуру на основе асимметричных биядерных молекул. Кристаллы комплексов $Pb(II), La(III)$ образованы центросимметричными димерами. В комплексе $Pb(II)$ димеры упакованы в слои за счет мостиковых связей с участием атомов кислорода метокси-групп. Комплексы $Zr(IV)$ образуют кристаллы с островной структурой на основе тетракис-дикетонатных молекул, где все метокси-группы лигандов остаются свободными.
3. Показано, что все полученные монометаллические комплексы являются летучими и сублимируются в вакууме без разложения. По данным масс-спектрометрии, биядерные комплексы переходных металлов и свинца с фторированным лигандом L^3 сублимируются в виде димеров, а с нефторированными L^2 – в виде мономеров. Установлено, что в биядерных комплексах переходных металлов с нефторированным лигандом L^2 наблюдается ферромагнитное обменное взаимодействие между магнитными моментами атомов металлов, а с фторсодержащим лигандом – антиферромагнитное взаимодействие.
4. Показано, что в летучих трехъядерных гетерометаллических комплексах состава $[Pb(L^3)_2M_2(hfac)_4]$, где $M=Co$ или Ni , монометаллические составляющие связаны мостиковыми атомами кислорода, как хелатными, так и из метокси-групп. Для Co -содержащего комплекса проведено количественное исследование летучести методом потока. При исследовании магнитных свойств этих комплексов установлено ферромагнитное обменное взаимодействие между магнитными

моментами атомов Co, и антиферромагнитное взаимодействие между атомами Ni.

5. При изучении сокристаллизации метокси-замещенных комплексов меди $\text{Cu}(\text{L}^1)_2$, $\text{Cu}(\text{L}^3)_2$, $\text{Cu}(\text{L}^4)_2$, $\text{Cu}(\text{L}^5)_2$ с гексафторацетилацетонатом свинца выявлено, что состав и структура гетерометаллических комплексов зависит от числа метокси-групп в лиганде исходного монометалльного комплекса. Структурный мотив образующихся Cu-Pb комплексов состава 1:1 определяется лигандом медного комплекса: увеличение объема концевых заместителей в сочетании с наличием метокси-групп уменьшает степень олигомеризации гетерокомплексов. В структуре диметокси-производных только одна метокси-группа участвует в образовании мостиковых связей. Увеличение числа метокси-групп в лиганде медного комплекса снижает термическую устойчивость гетерометаллических комплексов.
6. При изучении сокристаллизации диметокси-замещенных комплексов меди $\text{Cu}(\text{L}^4)_2$, $\text{Cu}(\text{L}^5)_2$ с дипивалоилметанатами лантаноидов $\text{Ln}(\text{dpm})_3$, Ln= La-Gd, показано, что две смежные метокси-группы в заместителе лиганда участвуют в образовании гетерометаллических комплексов состава $[(\text{Ln}(\text{L}^4)_2(\text{dpm}))_2\text{Cu}(\text{dpm})_2]$. Эти соединения являются линейными координационными полимерами, в которых чередуются димерные гетеролигандные Ln-содержащие и медный комплексы, связанные смежными мостиковыми метокси-группами.
7. Синтезированные летучие гетерометаллические комплексы были протестированы как MOCVD прекурсоры. Установлено, что из комплекса $[\text{Pd}(\text{L}^3)_2\text{Cu}(\text{hfa})_2]$ получают медно-палладиевые пленки с постоянным соотношением металлов ~1:1 в диапазоне температур осаждения 250-400°C. Из трехъядерных комплексов $[\text{Pb}(\text{L}^3)_2\text{M}_2(\text{hfac})_4]$ (M = Co, Ni) получают многокомпонентные пленки $\text{CoO} + \text{PbF}_2$ и $\text{NiO} + \text{NiPbF}_6$.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Krisyuk V.V., Baidina I.A., Turgambaeva A.E., Urkasym kyzy S., Korolkov I.V., Koretskaya T.P., Igumenov I.K. Structure and thermal properties of Pb(II) complex with functionalized β -diketonate // J. Organomet. Chem. – 2016. – V. 819. – P. 115-119.
2. Крисюк В.В., Байдина И.А., Тургамбаева А.Е., Корольков И.В., Уркасым кызы С., Игуменов И.К. Новый летучий комплекс циркония(IV) с метокси-замещенным бета-дикетонатом // Журн. структур. химии. – 2017. – Т. 58, №4. – С. 860-862.
3. Тургамбаева А.Е., Крисюк В.В., Байдина И.А., Корольков И.В., Ильин И.Ю., Уркасым кызы С., Игуменов И.К. Летучие комплексы циркония

- со стерически затруднёнными бета-дикетонатами: структура и термические свойства // Журн. структур. химии. – 2017. – Т. 85, №8. – С. 1581-1588.
4. Крисюк В.В., Уркасым кызы С., Байдина И.А., Романенко Г.В., Корольков И.В., Петрова Н.И., Корецкая Т.П., Тургамбаева А.Е. Структура и термические свойства гетерометаллических комплексов для газофазного осаждения Cu-Pd пленок // Журн. структур. химии. – 2017. – Т. 85, №8. – С. 1573-1580.
 5. Krisyuk V.V., Urkasym kyzy S., Rybalova T.V., Baidina I.A., Korolkov I.V., Chizhov D.L., Bazhin D.N., Kudyakova Y.S. Isomerization as a tool to design volatile heterometallic complexes with methoxy-substituted β -diketonates // J. Coord. Chem. – 2018. – V. 71. N.14. – P. 2194-2208.
 6. Krisyuk V.V., Turgambaeva A.E., Mirzaeva I.V., Urkasym kyzy S., Koretskaya T.P., Trubin S.V., Sysoev S.V., Shubin Y.V., Maksimovskiy E.A., Petrova N. I. MOCVD Pd-Cu alloy films from single source heterometallic precursors // Vacuum. – 2019. – V. 166. – P. 248-254.
 7. Уркасым кызы С., Крисюк В.В., Тургамбаева А.Е., Байдина И.А., Комаров В.Ю., Коротаев Е.В., Корольков И.В. Метокси-замещенные β -дикетонаты переходных металлов: синтез и свойства // Журн. структур. химии. – 2019. – Т. 60, №10. – С. 1701-1713.

Благодарности. Автор выражает искреннюю признательность научному руководителю к.х.н. В.В. Крисюку за руководство научной работой и за поддержку, а также к.х.н. А.Е. Тургамбаевой (ИНХ СО РАН) за помощь при подготовке диссертации, д.х.н. Г.В. Романенко (МТЦ СО РАН) за внимательное рецензирование диссертации. Автор благодарит всех соавторов, коллектив лаборатории №313 ИНХ СО РАН, а также центр коллективного пользования ИНХ СО РАН.

УРКАСЫМ КЫЗЫ Самара

**СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ЛЕТУЧИХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ
С МЕТОКСИ-ЗАМЕЩЕННЫМИ БЕТА-ДИКЕТОНАМИ
И ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук
Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 26.11.2019
Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”

Печать офсетная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 244
ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

