

**МИНОБРНАУКИ РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
имени А.В. НИКОЛАЕВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

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

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

к.х.н. Крисюк Владислав Владимирович

Новосибирск – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список использованных сокращений.....	4
Введение.....	7
1. Литературный обзор.....	11
1.1. β -Дикетонаты металлов.....	11
1.1.1. Монометалльные β -дикетонаты.....	11
1.1.2. Летучие монометалльные комплексы с функционализированными β -дикетонами.....	19
1.2. Летучие гетерометаллические соединения с органическими лигандами.....	21
1.2.1. Гетерометаллические комплексы с β -дикетонатными и алкоксидными лигандами.....	23
1.2.2. Гетерометаллические комплексы с карбоксилатными лигандами.....	25
1.2.3. Гетерометаллические комплексы с β -дикетонатными лигандами и основаниями Шиффа	25
1.3. Гетерометаллические комплексы на основе β -дикетонатов металлов.....	27
1.3.1. Гетерометаллические комплексы с метокси-замещенными β -дикетонатными лигандами.....	35
1.4. Заключение.....	37
2. Результаты и их обсуждение.....	40
2.1. Структура и свойства новых метокси-замещенных β -дикетонатов металлов.....	40
2.1.1. Комплексы Mn(II), Mn(III), Fe(III), Co(II), Ni(II), Zn(II) метокси-замещенными β -дикетонатными лигандами.....	40
2.1.2. Комплексы Zr(IV) с метокси-замещенными β -дикетонатными лигандами...	46
2.1.3. Комплекс Pb(II) с фторированным метокси-замещенным β -дикетонатным лигандом.....	50
2.1.4. Магнитные свойства новых β -дикетонатов переходных металлов.....	53
2.2. Получение гетерометаллических комплексов с метокси-замещенными β -дикетонатами металлов.....	55
2.2.1. Получение новых гетерометаллических комплексов в системе Cu-Pd.....	55
2.2.2. Комбинаторное исследование сокристаллизации метокси-замещенных комплексов.....	59

2.2.3. Сокристаллизация метокси-замещенных комплексов с $M(\text{hfac})_2$	62
2.2.4. Исследование магнитных свойств Pb-Co(Ni) гетерометаллических комплексов.....	66
2.2.5. Сравнение продуктов сокристаллизации на основе моно- и диметокси-замещенных дикетонатов на примере системы $\text{CuL}_2 + \text{Pb}(\text{hfac})_2$	67
2.2.6. Исследование сокристаллизации метокси-замещенных β -дикетонатов переходных металлов с $\text{Ln}(\text{dpm})_3$	75
2.2.7. Исследование магнитных свойств медно-лантанидных гетерометаллических комплексов.....	81
2.3. Возможности практического применения полученных гетерометаллических комплексов.....	83
2.3.1. Получение медно-палладиевых пленок из гетеробиметаллического прекурсора $[\text{Pd}(\text{L}^3)_2\text{Cu}(\text{hfac})_2]$ методом CVD.....	83
2.3.2. Получение и характеристика пленок, полученных из трехъядерных прекурсоров $[\text{Pb}(\text{L}^3)_2\text{M}_2(\text{hfac})_4]$, где $M = \text{Co}, \text{Ni}$	87
3. Экспериментальная часть.....	91
3.1. Растворители и исходные реагенты.....	91
3.2. Синтез монометалльных метокси-замещенных β -дикетонатов Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II), Mn(III), Fe(III), Zr(IV).....	92
3.3. Синтез гетерометаллических комплексов с β -дикетонатами металлов.....	97
3.3.1. Синтез гетерометаллических комплексов с монометокси-замещенными β -дикетонатами металлов	98
3.3.2. Синтез гетерометаллических комплексов с диметокси-замещенными β -дикетонатами металлов.....	99
3.4. Физико-химические методы исследования полученных соединений.....	100
Заключение.....	105
Основные результаты и выводы.....	107
Список использованной литературы.....	109
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	121

Список использованных сокращений

ААС – атомно-абсорбционная спектрометрия

АЦП – аналого-цифровой преобразователь

ВУФ – вакуумное ультрафиолетовое излучение

ИК – инфракрасная спектроскопия

КТА – комплексный термический анализ

МС – масс-спектрометрия

НЭП – неподделенная электронная пара

РЗМ – редкоземельные металлы

РСА – рентгеноструктурный анализ

РФА – рентгенофазовый анализ

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ТГА – термогравиметрический анализ

ДТА – дифференциально-термический анализ

ЭДС – энерго-дисперсионная спектроскопия

ЯМР – ядерно-магнитный резонанс

ЩЗМ – щелочноземельные металлы

MALDI – (matrix assisted laser desorption/ionization) матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация

LI MOCVD – (liquid injection metalorganic chemical vapour deposition) химическое осаждение из газовой фазы металлоорганических соединений с инъекцией жидкости

MOCVD – (metalorganic chemical vapour deposition) химическое осаждение из газовой фазы металлоорганических соединений

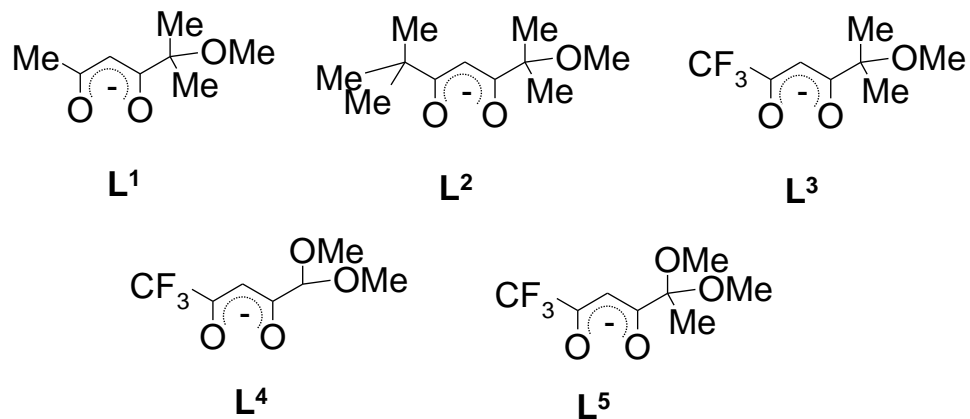
CVD – (chemical vapour deposition) химическое осаждение из газовой фазы

β -dik – бета-дикетонатный лиганд

SB – основание Шиффа

Используемые обозначения лигандов и растворителей в диссертации

Название лиганда	Обозначение	Формула лиганда
пентан-2,4-дион (ацетилацетон)	Hacac	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$
2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дион (дипивалоилметан)	Hdpm	$\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$
1,1,1-трифторпентан-2,4-дион (трифторацетилацетон)	Htfac	$\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$
1,1,1-трифтор-5,5-диметилгексан-2,4-дион	Hptac	$\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$
1,1,1,5,5,5-гексафторпентан-2,4-дион (гексафторацетилацетон)	Hhfac	$\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}_3$
1,1,1,2,2,3,3-гептафтор-7,7-диметилоктан-4,6-дион	Hfod	$\text{C}_3\text{F}_7\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$
1,1,1,2,2,3,3,7,7,8,8,9,9,9-тетрадекафторнонан-4,6-дион	Htdf	$\text{C}_3\text{F}_7\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{C}_3\text{F}_7$
2,2-диметилгексан-2,4-дион	Hdhd	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$
1-бутоксипентан-1,3-дион	Htbaoc	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3$
2-метокси-2-метилгексан-3,5-дион (Hsol)	HL¹	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$
2-метокси-2,6,6-триметилгептан-3,5-дион (Hzis)	HL²	$\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$
1,1,1-трифтор-5-метокси-5-метилгексан-2,4-дион (Hzif)	HL³	$[\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3]^-$
1,1,1-трифтор-5,5-диметоксипентан-2,4-дион (HF1)	HL⁴	$[\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}(\text{OCH}_3)_2]^-$
1,1,1-трифтор-5,5-диметоксигексан-2,4-дион (HF2)	HL⁵	$\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CCH}_3(\text{OCH}_3)_2$
2-иминопентан-4-он	Hki	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{NH})\text{CH}_3$
2,2,6,6-тетраметил-3-иминогептан-5-он	Htmha	$\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{NH})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$
N,N'-этилен-бис-ацетилацетонимин	H ₂ acacen	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2(\text{H}_3\text{C})\text{C}(=\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)$
N,N'-N,N'-этилен-бис-салицилимин	H ₂ salen	$(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{N})\text{CHCH}_2(\text{N})\text{CHC}_6\text{H}_4(\text{O})$
2,4,6-трис(диметиламинометил)фенол	Hotamp	$[(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2]_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$
трис(2-гидроксиэтил)амин (триэтаноламин)	tea	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$
(1,2-диметокси)этан	моноглим	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$
1-метокси-2-(2-метоксиэтокси)этан	диглим	$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3$
1,2-бис-(2-метоксиэтокси)этан	триглим	$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_3$
2,5,8,11,14-пентаоксапентадекан	тетралим	$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{CH}_3$
Диметилформамид	ДМФ	$(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{H}$
Тетрагидрофуран	ТГФ	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$
1,10-фенантролин	Phen	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$



Структурные формулы моно- и диметокси-содержащих β-дикетонатных лигандов.
L¹ – 2-метокси-2-метилгексан-3,5-дионато, **L²** – 2-метокси-2,6,6-триметилгептан-3,5-дионато, **L³** – 1,1,1-трифтор-5-метокси-5-метилгексан-2,4-дионато, **L⁴** – 1,1,1-трифтор-5,5-диметоксипентан-2,4-дионато, **L⁵** – 1,1,1-трифтор-5,5-диметоксигексан-2,4-дион

Введение

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 (прекурсоров) 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, **МОСVD**). 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 предоставляет 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-замещённые 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-замещёнными 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 данной 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 бария) и данные термogravиметрического анализа. Наиболее изученными являются комплексы меди(II), при этом получены только 2 гетерометаллических комплекса, содержащих метокси-замещённый дикетонат. Комплексы других металлов с метокси-замещёнными 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 изучение возможности синтеза летучих гетерометаллических комплексов на их основе, а также получение тонких неорганических пленок 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 бета-дикетонатными лигандами L^2 , L^3 и их физико-химическое исследование;
- 2) исследование взаимодействия полученных монометалльных комплексов с образованием гетерометаллических комплексов; изучение их 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^2 , L^2 , L^3) и диметокси-замещенными бета-дикетонатными лигандами (L^4 , L^5). 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 метокси-групп в лиганде. Впервые проведено количественное исследование летучести ряда полученных комплексов методом потока. Синтезирован и исследован новый летучий прекурсор для получения медно-палладиевых пленок методом MOCVD.

Теоретическая и 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 синтезированных комплексов депонированы в Кембриджской кристаллографической базе данных и являются общедоступными. Двухъядерные и

трехъядерные комплексы, полученные в данной работе, исследованы как прекурсоры для получения неорганических пленок методом химического осаждения из газовой фазы (МОСVD). Новый Cu-Pd комплекс рекомендован для осаждения пленок медно-палладиевых сплавов.

Методология и методы диссертационного исследования. Экспериментальная часть работы включает синтез новых комплексов металлов с метокси-замещенными β -дикетонатными лигандами, получение на их основе гетерометаллических комплексов методом сокристаллизации. Физико-химическое исследование проведено комплексом методов: количественный элементный анализ, спектроскопия ядерного магнитного резонанса (**ЯМР**), масс-спектрометрия (**МС**) и др. Особое внимание было уделено исследованию кристаллической структуры (рентгеноструктурный (**РСА**) и рентгенофазовый анализ (**РФА**)) и термических свойств (комплексный термический анализ (**КТА**), анализ состава газовой фазы при нагревании, температурная зависимость давления насыщенного пара). Также было проведено исследование магнитных свойств некоторых соединений. Многокомпонентные неорганические пленки получены методом химического осаждения из газовой фазы (МОСVD), их состав и свойства охарактеризованы методами атомно-абсорбционной (**ААС**) и рентгенофотоэлектронной спектроскопии (**РФЭС**), энергодисперсионного анализа (**ЭДС**), рентгенофазового анализа, 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 ИНХ 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. 1. «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», п. 3. «Химическая связь и строение неорганических соединений» и п. 5. «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы» паспорта специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 120 страницах, содержит 63 рисунков 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 (120 наименований) и приложения.

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в соответствии с планами научно-исследовательских работ ИНХ СО РАН в рамках направления «Химия координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений». Кроме того, часть исследований были выполнены в рамках проектов РФФИ (грант № 15-03-06588, № 17-03-00848, № 18-53-15005).

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 β -Дикетонаты металлов

1.1.1. Монометалльные β -дикетонаты

Комплексы металлов с β -дикетонами являются одним из классов внутрикомплексных соединений металлов с органическими лигандами. Свойства β -дикетонатов металлов в значительной степени зависят как от типа заместителя в лиганде, так и от природы центрального атома. β -Дикетонатные комплексы металлов привлекают внимание исследователей широким диапазоном изменения физико-химических свойств при варьировании структуры исходного лиганда и являются одним из наиболее изучаемых классов координационных соединений [1-3].

Благодаря различным способам координации лиганда [4, 5] могут образовываться разнообразие типов структур: дискретные, олигомерные, полимерные, каркасные (рис. 1). β -Дикетонаты металлов могут переходить в газовую фазу при нагревании в вакууме с сохранением структурной единицы, т.е. обладают летучестью. На летучесть соединений влияют различные специфические взаимодействия между молекулами: Ван-дер-ваальсовы, π -стекинг, водородные связи [6]. Неоднократно было показано, что летучесть β -дикетонатов металлов зависит от природы концевых заместителей в лиганде. На примере широкого ряда комплексов переходных металлов было показано, что введение разветвленных алкильных заместителей, например *трет*-бутильных или фторированных (CF_3 , C_3F_7) ослабляет межмолекулярные взаимодействия вследствие повышения плотности экранирования центрального иона или в результате увеличения межмолекулярного электростатического отталкивания соответственно, что приводит к повышению летучести. Например, диваллоилметанаты, имеющие разветвленные *трет*-бутильные группы, как правило, имеют большие давления насыщенного пара по сравнению с ацетилацетонатами. Также была установлена значительно более высокая летучесть комплексов с фторсодержащими β -дикетонатами по сравнению с их аналогами, не содержащими фтора, что принято связывать с взаимным отталкиванием сильно электроотрицательных концевых атомов фтора и соответствующим уменьшением ван-дер-ваальсовых взаимодействий [7, 8].

β -Дикетонаты металлов давно применяются как предшественники (прекурсоры) в методе MOCVD для получения оксидных, фторидных и металлических пленок [9-11]. β -Дикетонатные комплексы имеют ряд преимуществ по сравнению с другими комплексами, такие свойства как высокая летучесть, устойчивость на воздухе и относительно постоянное давление пара. В зависимости от природы металла β -дикетонаты могут быть либо координационно насыщенными, либо координационно ненасыщенными.

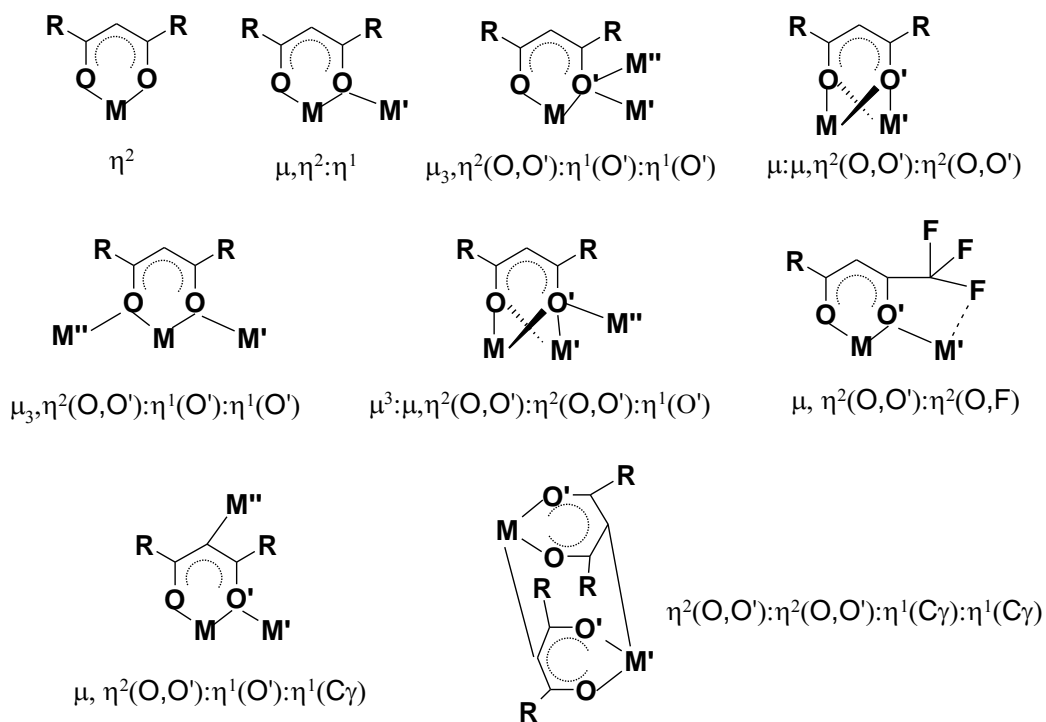


Рис. 1. Способы координирования β -дикетонатного лиганда

β -Дикетонаты металлов Zr(IV), Hf(IV), Th(IV), U(IV), Pu(IV), Ce(IV), Be(II), Al(III), Cr(III), V(III), Fe(III), Co(III), Mn(III) являются координационно насыщенными, поскольку все связывающие молекулярные орбитали β -дикетона и атомные орбитали металла заполнены. В таких комплексах атом металла взаимодействует только с донорными атомами кислорода β -дикетона [2]. К координационно ненасыщенным относятся, например, β -дикетонаты Ni(II), Co(II), Cu(II), щелочноземельные металлы(II) (ЩЗМ), редкоземельные металлы(III) (РЗМ). У координационно ненасыщенных β -дикетонатов центральные атомы имеют свободные энергетически выгодные орбитали, поэтому они способны образовывать дополнительные координационные связи донорно-акцепторного типа между молекулами. Примером этого является образование полимерных соединений или образование аддуктов с молекулами оснований (вода, донорные лиганды, координирующие растворители) [12]. Поскольку при испарении или сублимации молекулы преодолевают силы межмолекулярного взаимодействия, наибольшей летучестью обладают координационно насыщенные комплексы с дискретной структурой. В связи с этим структура комплекса определяется прежде всего типом центрального атома, а давление насыщенных паров комплекса определяется в первую очередь видом лиганда и существенным образом зависит от типа концевых радикалов R и R' молекулы β -дикетоната [13-17].

Из всех β -дикетонатов переходных металлов наиболее изучены комплексы Cu(II) и поэтому на основе известных данных для этих соединений удобно сравнивать основные тенденции в свойствах исследуемых соединений. Cu(II) образует с β -дикетонами бис-

хелатные устойчивые и летучие комплексы состава CuL_2 . Кристаллическая структура этих комплексов хорошо изучена [18, 19]. Ион Cu(II) координирует четыре атома кислорода двух β -дикетонатов лигандов, средняя длина связи Cu-O в комплексах лежит в интервале 1.87-1.96 Å, хелатные углы $(\text{O})-(\text{Cu})-(\text{O})$ 90-95°. Отмечено, что во фторированных комплексах расстояние M-O (Cu-O на ~0.08 Å) больше по сравнению с нефторированными комплексами, так как $-\text{CF}_3$ группа обладает акцепторными свойствами, приводящее к уменьшению ковалентной составляющей M-L [2]. Показано, что с несимметричными дикетонами образуются комплексы Cu(II) в основном в виде *транс*-изомеров; в то же время известны *цис*-изомеры, например: *цис*- $\text{Cu}(\text{ptac})_2$, *цис*- $\text{Cu}(\text{L}^1)_2$ и др. Также известно, что *транс*-комплексы проявляют конформацию *кресло*, а разнолигандные и *цис*-комплексы – *ванна*. Установлено, что в кристаллах β -дикетонатов Cu(II) отсутствуют водородные связи и молекулы комплексов в кристаллах удерживаются за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий [18]. Поскольку Cu(II) с плоскоквадратным окружением координационно ненасыщен, в кристаллах комплексов часто наблюдается дополнительная координация центрального атома до пирамидальной (4+1) или бипирамидальной (4+2), а именно, атомами углерода или/и кислорода, редко атомами фтора соседних комплексов, средние значения этих расстояний лежат в диапазоне 3.01-2.65 Å, 2.57-2.83 Å, 2.71-3.31 Å, соответственно. При анализе этих дополнительных контактов было выделено, несколько типов ассоциаций молекул – димеры, стопки и цепочки.

Строение β -дикетонатов Cu(II) в газовой фазе были изучены методом электронографии. Показано, что молекула комплекса Cu(II) плоская с симметрией D_{2h} . В масс-спектрах β -дикетонатов Cu(II) , полученных во время электронографического эксперимента, обнаружено, что комплексы в газовой фазе мономеры [20, 21].

β -Дикетонаты Mn(II) и Ni(II) образуют тримеры – $(\text{ML}_2)_3$ в твердом состоянии и в некоординирующих растворителях, так как они координационно ненасыщенные комплексы. С донорными лигандами β -дикетонаты Mn(II) , Fe(II) легко образуют аддукты, устойчивость которых зависит от природы растворителя или основания, например, аддукты дикетонатов Mn(II) в хлороформе неустойчивы, а в бензоле или смеси бензола и ДМФ устойчивы; гетероциклические основания стабилизируют комплексы Fe(II) на воздухе [2]. Фторсодержащие бис- β -дикетонаты первого ряда переходных металлов – $\text{M}(\text{hfac})_2$, ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) синтезированы в инертной атмосфере [22]. Все полученные комплексы являются летучими и могут пересублимироваться при температуре 70-80°C в вакууме. В отличие от аналогичных комплексов меди(II), в кристаллах этих соединений координационно-ненасыщенный центральный атом завершает свое окружение до октаэдрического за счет донорных атомов кислорода соседнего β -дикетоната (рис.2), образуя

полиядерные молекулы. В некоординирующих растворителях эти комплексы сохраняют полиядерную структуру, а в координирующих растворителях они быстро образуют моноядерный комплекс с растворителем состава $M(\text{hfac})_2L_2$ (L = донорный растворитель).

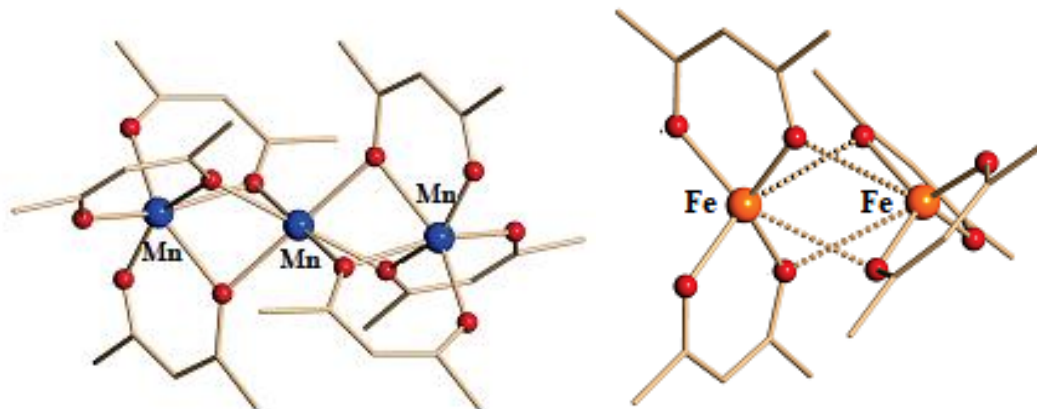


Рис. 2. Структура молекул $Mn(\text{hfac})_2$ и $Fe(\text{hfac})_2$ [22]

Известно, что комплексы $Mn(II)$ и $Fe(II)$ легко окисляются кислородом воздуха до $Mn(III)$ и $Fe(III)$. При обычных условиях большинство типичных трис-комплексов $Mn(III)$, $Fe(III)$, $Co(III)$ и $Al(III)$ с октаэдрическим окружением центрального атома образуют молекулярные кристаллы с дискретной структурой и являются более летучими и термически устойчивыми по сравнению с бис-хелатами [2]. Также были синтезированы и исследованы разнолигандные комплексы железа(III) типа $[Fe(\beta\text{-dik})_2(OR)]_2$, где бета-дикетонатный лиганд ($\beta\text{-dik}$) – асас, dpm, ptac, hfac; R – CH_3 , C_2H_5 , iC_3H_7 , CH_2CF_3 [23-26], в таких соединениях алколят является мостиковым лигандом, соединяя два центральных атома в димеры. Изучены магнитные свойства комплексов $[Fe(\beta\text{-dik})_2OR]_2$, и было установлено, что между парамагнитными центрами наблюдается антиферромагнитное взаимодействие. При избытке исходных реагентов получены четырехъядерные комплексы $[Fe_4(OMe)_6(\beta\text{-dik})_6]$, здесь также метанолят-анионы являются мостиковыми. Растворением четырехъядерных комплексов и многоосновных спиртов в диэтиловом эфире были получены комплексы $[Fe_4(L)_2(ptac)_6]$ и $[Fe_4(L)_2(dpm)_6]$ которые сублимируются в высоком вакууме ($p = 7.5 \cdot 10^{-8}$ Торр) при температурах $167 \pm 5^\circ C$ и $227 \pm 10^\circ C$, соответственно. Данные комплексы являются мономолекулярными магнетиками [27, 28].

Как типичные тетраис-комплексы можно рассматривать дикетонаты $Zr(IV)$ и $Hf(IV)$, которые также являются летучими и образуют дискретные структуры [2, 29]. Данные комплексы относятся к координационно насыщенным комплексам, $KЧ(M^{4+}) = 8$. β -Дикетонаты $Zr(IV)$ более устойчивы по сравнению с соответствующими дикетонатами $Hf(IV)$, что объясняется большим ионным размером и наличием 4f- подуровня последнего.

Ряд летучести β -дикетонатов Zr(IV) выглядит следующим образом $Zr(hfac)_4$ (364K) < $Zr(tfac)_4$ (407K) < $Zr(ptac)_4$ (434K) < $Zr(acac)_4$ (451K) < $Zr(dpm)_4$ (472K) (для $p = 1$ Торр) [30].

Известно, что трис-(β -дикетонаты) лантаноидов легко выделяются в виде аддуктов, $Ln(\beta-dik)_3 \cdot nH_2O$, которые при нагревании гидролизуются и разлагаются. Безводные комплексы лантаноидов обычно имеют олигомерное строение [2]. Летучие $Ln(acac)_3$ синтезированы только для тяжелых лантаноидов и иттрия. Они переходят в газовую фазу при 200-240°C ($p = 10^{-4}$ - 10^{-6} Торр), а трис-(ацетилацетонаты) легких лантаноидов нелетучие из-за полимерного строения [31].

Совместно методами электронографии и масс-спектрометрии было изучено строение и состав комплексов $Ln(hfac)_3$ и $Ln(dpm)_3$, $Ln = La-Lu$ в газовой фазе [32, 33]. Олигомерные ионы (димерные и тримерные) образуются со всеми лантаноидами с фторированным β -дикетонатным лигандом $hfac$, например, для лантаноидов La, Nd, Sm, Gd олигомеры зарегистрировались при температурах 520-560K, для Dy, Ho, Yb, Lu при 400-460K. В масс-спектрах $Yb(hfac)_3$ в газовой фазе при температурах 376K зарегистрировано большое число фрагментов олигомеров: $Yb_2L_3F_2$, $Yb_2L_4-3CF_3$, Yb_2L_5 , $Yb_2L_6-CF_2$, Yb_3L_6 , $Yb_3L_7F-2CF_3$, Yb_3L_7-F , при повышении температуры до 446K обнаружены фрагменты только мономеров: $YbL-CF_3$, $YbL-CF_2$, $YbL-CF$, $YbL+F$, YbL_2-2CF_2 , YbL_2-CF_2 , YbL_3-CF_3 , YbL_3 . Олигомеры $Ln(hfac)_3$ образуются из-за того, что $-CF_3$ группа, во-первых, плохо экранирует центральный атом; во-вторых, оттягивает электронную плотность на себя, увеличивая акцепторные свойства центрального атома, что приводит к образованию дополнительных контактов Ln-O с соседними комплексами. Поэтому комплексы $Ln(hfac)_3$ менее летучи и термически устойчивы, чем $Ln(dpm)_3$. Повышенная летучесть и термическая устойчивость дивалоилметанатов лантаноидов, объясняется тем, что объемная iBu группа dpm -лиганда, хорошо экранирует координационный центр, с образованием мономеров для тяжелых лантаноидов, хотя для легких лантаноидов образуются димеры из-за относительно большого радиуса последних [34, 35].

Олигомерное строение безводных комплексов и частичный гидролиз гидратированных трис-(β -дикетонатов) лантаноидов затрудняет переход комплексов в газовую фазу, поэтому авторами [14-16, 36] предложен подход разнолигандного комплексообразования. Для получения таких комплексов используют нейтральные донорные лиганды, например, глимы (моно-, ди-, три-, тетра-), фенантролин, бипиридин. Аддукты $[M(hfac)_3L]$, где $M = Y, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd$, $L =$ моноглим, диглим, триглим, тетраглим, сублимируются в интервале 65-140°C [16]. Установлена взаимосвязь ионного радиуса лантаноида с летучестью аддукта. Из-за «лантаноидного сжатия» в ряду лантаноидов происходят структурные

изменения при образовании вышеуказанных аддуктов, т. е. ионы легких лантаноидов могут координировать большее число лигандов вокруг себя, и наоборот. Например, ион La^{3+} координирует, кроме шести атомов кислорода лиганда hfac, еще два атома кислорода от монолиганда и одну молекулу воды; только в случае с ди-, три- и тетралигандами образуются безводные аддукты с $\text{KЧ}(\text{La}^{3+}) = 9-10$. Показано, что ионы РЗЭ (Y^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+}) с маленькими ионными радиусами образуют более летучие аддукты с короткими полиэфирами (моно-, ди-), чем с длинными (три-, тетра-). Таким образом, авторами было показано, что длина цепочки полиэфира и размер ионного радиуса РЗЭ являются определяющими факторами термических свойств и летучести данных аддуктов.

Получены разнолигандные комплексы $[\text{Ln}(\beta\text{-dik})_3(\text{Phen})_n]$, $n = 1-2$, где $\beta\text{-dik} = \text{acac}$, dpm , hfac ; и исследован механизм перехода комплексов $[\text{Ln}(\text{acac})_3\text{Phen}]$, $\text{Ln} = \text{La}$, Eu , Lu в паровую фазу [15]. Нефторированные трис-комплексы лантаноидов образуют с Phen комплексы в соотношении 1:1 - $[\text{Ln}(\beta\text{-dik})_3\text{Phen}]$, а фторированные лантаноиды имеющие большой радиус (до Sm) образуют разнолигандные комплексы в соотношении 1:2 $[\text{Ln}(\text{hfac})_3(\text{Phen})_2]$ из-за наличия электроноакцепторных CF_3 -групп в β -дикетонатном лиганде, усиливающих акцепторные свойства комплекса. Установлено, по данным РФА трис-ацетилацетонаты от Nd до Lu изоморфны, а комплексы La, Eu, Nd неизоморфны друг другу и предыдущим комплексам. Термическое поведение комплексов $[\text{Ln}(\text{acac})_3\text{Phen}]$, $\text{Ln} = \text{La}$, Eu , Lu в вакууме разное. Установлена структура полученных комплексов, в $[\text{La}(\text{dpm})_3\text{Phen}]_3$ ион лантаноида координирует шесть атомов кислорода трех дикетонатных лигандов и два атома азота фенантролина, координационный полиэдр – искаженная антипризма. Координационное число центрального атома в комплексе $[\text{La}(\text{hfac})_3(\text{Phen})_2]$ равно 10, координационный полиэдр – искаженная сфенокорона.

Комплексы $[\text{La}(\text{dpm})_3\text{Phen}]_3$ и $[\text{La}(\text{hfac})_3(\text{Phen})_2]$ сублимируются, но при более высокой температуре, чем димер $[\text{La}(\text{dpm})_3]_2$ и олигомер $[\text{La}(\text{hfac})_3]_n$, соответственно; разнолигандный фторированный комплекс сублимируется с отщеплением одной молекулы Phen [15].

Также исследованы комплексы $[\text{Ln}(\text{hfac})_3(4\text{-cpyNO})_2]$, где $\text{Ln} = \text{Sm}-\text{Ho}$, Tm ; 4-cpyNO = 4-цианопиридин *N*-оксид [37] и $[\text{Ln}_2(\text{hfac})_6(4\text{-cpyNO})_3]$, где $\text{Ln} = \text{Sm}-\text{Dy}$, Tm [38]. Показано, что термическое поведение полученных комплексов одинаковое, не разлагаются до 190°C в атмосфере азота; сублимируются количественно при $200-220^\circ\text{C}$ ($p = 10^{-2}$ Торр).

Известно, что щелочные металлы – слабые комплексообразователи. Как правило, они образуют полимерные соединения с преимущественно ионными связями M–L. Безводные β -дикетонаты щелочных металлов в отсутствии донорных лигандов образуют олигомеры $[\text{M}(\beta\text{-dik})]_n$, $n=2-8$, $\text{M} = \text{Na}$, K , а с O- и N-донорными лигандами или

координирующими растворителями образуют аддукты, например $[\text{Na}(\text{C}_5\text{HF}_6\text{O}_2)(\text{краун-эфир})]$ [39], $[\text{Na}_3(\text{асас})_3(\text{Py})]_\infty$ [40], $[\text{K}_2(\text{асас})_2(\text{Phen})(\text{H}_2\text{O})]_\infty$, $[\text{Na}_3(\text{асас})_3(\text{HO}^i\text{Pr})]_\infty$, $[\text{Na}_2(\text{асас})_2(\text{Phen})]_\infty$ [41]. Из-за олигомерного строения комплексы являются труднолетучими.

Комплексы ЦЗЭ с β -дикетонами относятся к координационно-ненасыщенным соединениям, как и комплексы РЗМ(III). Аналогично РЗМ, основным способом получения летучих β -дикетонатов ЦЗЭ является разнолигандное комплексообразование с донорными лигандами [14, 17, 42-45]. Разнолигандный жидкий комплекс $[\text{Ba}(\text{tdf})_2(\text{тетраглим})]$ количественно испаряется при температуре 90°C ($p = 10^{-2}$ Торр), данный разнолигандный бариевый комплекс использован как предшественник для МOCVD пленок BaPbO_3 [42]. Показано, что этот комплекс негигроскопичный, термически стабильный и более летучий, чем $\text{Ba}(\text{tdf})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, который сублимируется при $T = 175\text{-}180^\circ\text{C}$ ($p = 10^{-4}$ Торр) с частичным разложением. Разнолигандные комплексы $[\text{Ba}(\text{hfac})_2(\text{тетраглим})]$, $[\text{Sr}(\text{hfac})_2(\text{тетраглим})]$ и $[\text{Ca}(\text{hfac})_2(\text{тетраглим})]$ сублимируются при атмосферном и пониженном давлении, летучесть также подтверждена данными термогравиметрического анализа (ТГА), рис.3. Рассчитаны значения энергии активации парообразования комплексов $\text{M}(\text{hfac})_2(\text{тетраглим})$, Ba, Sr, Ca, при $100\text{-}150^\circ\text{C}$: 94 ± 3 кДж/моль, 87 ± 3 кДж/моль, 69 ± 2 кДж/моль, соответственно. Разница в значении $\Delta H_{\text{исп}}$ авторы объяснили разными процессами парообразования, а именно, для бариевого производного происходит сублимация ($T_{\text{пл}} = 153^\circ\text{C}$), для $[\text{Ca}(\text{hfac})_2(\text{тетраглим})]$ ($T_{\text{пл}} = 94^\circ\text{C}$) испарение из расплава, а для $[\text{Sr}(\text{hfac})_2(\text{тетраглим})]$ ($T_{\text{пл}} = 138^\circ\text{C}$) сублимация и испарение [17].

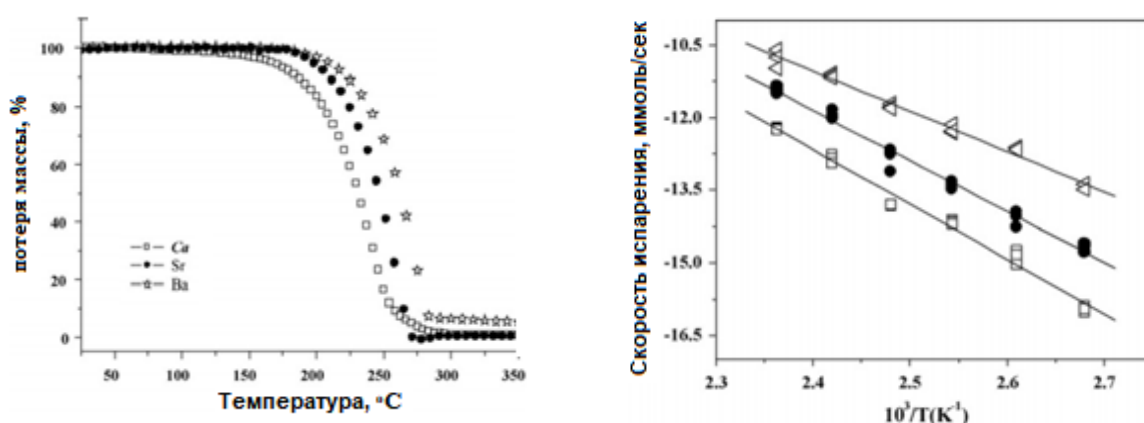


Рис. 3. ТГ кривые и диаграмма Аррениуса комплексов типа $[\text{M}(\text{hfac})_2(\text{тетраглим})]$, Ba - □, Sr - Δ, Ca - ● [17]

Были получены разнолигандные β -дикетонаты ЦЗЭ $[\text{Ca}(\text{hfac})_2(\text{диглим})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Sr}(\text{hfac})_2(\text{диглим})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Ba}(\text{hfac})_2(\text{диглим})_2]$, $[\text{Ba}(\text{hfac})(\text{триглим})_2]_2[\text{Ba}(\text{hfac})_4]$,

$[\text{Ca}(\text{hfac})_2(\text{trigmo})]_2$, $[\text{Sr}(\text{hfac})_2(\text{trigmo})]_2$, $[\text{Ba}(\text{hfac})_2(\text{trigmo})]_2$ [17, 44]. Летучее ионное соединение $[\text{Ba}(\text{hfac})(\text{триглим})_2]_2[\text{Ba}(\text{hfac})_4]$ получено при испарении аддукта $[\text{Ba}_2(\text{hfac})_4(\text{триглим})_3]$ в вакууме. Молекулы воды в аддуктах $[\text{Ca}(\text{hfac})_2(\text{диглим})(\text{H}_2\text{O})]$ и $[\text{Sr}(\text{hfac})_2(\text{диглим})(\text{H}_2\text{O})]$ слабо удерживаются в кристаллической решетке, поэтому легко удаляются в вакууме при комнатной температуре ($p = 10^{-5}$ Торр) или $50-70^\circ\text{C}$ ($p = 10^{-2}$ Торр) с образованием безводных комплексов $[\text{M}(\text{hfac})_2(\text{диглим})]$, $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$. Но только $[\text{Ca}(\text{hfac})_2(\text{диглим})(\text{H}_2\text{O})]$ испаряется как разнолигандный аддукт после дегидратации. При сравнении термических свойств комплексов типа $[\text{M}(\text{hfac})_2\text{L}]$, $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$, $\text{L} = \text{триглим}, \text{тетраглим}$, было установлено, что летучесть комплексов уменьшается в ряду $\text{Ca} > \text{Sr} > \text{Ba}$. Для комплексов $[\text{Ca}(\text{hfac})_2\text{L}]$, $\text{L} = \text{триглим}, \text{тетраглим}, \text{триглим}, \text{диглим}, \text{trigmo} = \text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, летучесть сильно зависит от природы полиэфира и увеличивается в ряду $\text{trigmo} \ll \text{тетраглим} \sim \text{триглим} \ll \text{диглим}$. В случае комплексов $[\text{Sr}(\text{hfa})_2\text{L}]$ только комплексы с тетраглимом, триглимом, trigmo испаряются. Авторы отмечают, что все три кристаллических бариевых комплекса $[\text{Ba}(\text{hfac})(\text{триглим})_2]_2[\text{Ba}(\text{hfac})_4]$, $[\text{Ba}_2(\text{hfac})_4(\text{триглим})_3]$ и $[\text{Ba}(\text{hfac})_2(\text{триглим})(\text{H}_2\text{O})]_2$ испаряются в форме $[\text{Ba}(\text{hfac})_2(\text{триглим})]$, а также $[\text{Ba}(\text{hfac})(\text{триглим})_2]_2[\text{Ba}(\text{hfac})_4]$, $[\text{Ba}_2(\text{hfac})_4(\text{триглим})_3]$, $[\text{Ba}(\text{hfac})_2(\text{триглим})(\text{H}_2\text{O})]_2$, $[\text{Ba}(\text{hfac})_2(\text{тетраглим})]$ имеют близкое давление пара. Таким образом, показано, что термические свойства исследованных комплексов зависят как от природы ЩЗЭ, так и от дентантности полиэфира [45].

Из летучих β -дикетонатов непреходных металлов наиболее изучены комплексы $\text{Pb}(\text{II})$, по причине их устойчивости и простоты получения. Молекулы β -дикетонатов свинца(II), как правило, имеют выгнутую структуру типа «бабочки» из-за наличия стереоактивной неподеленной пары электронов (**НЭП**), которая направлена в противоположную от лигандов сторону. Атом свинца координационно ненасыщен, поэтому за счет мостиковых связей через атомы кислорода хелатов образуются линейные координационные полимеры. Таким образом, происходит дополнение координационного числа свинца до 7-8, за счет атомов кислорода (или фтора) соседних молекул. В работах [46, 47] было показано, что наличие объемных заместителей препятствуют образованию не только полимеров, но и димеров. В то же время присутствие в молекуле фторированных лигандов приводит к увеличению акцепторных свойств центрального атома, что приводит к образованию координационных полимеров. При нагревании в вакууме комплексы свинца сублимируются в мономолекулярном виде [46]. В этом отношении химия β -дикетонатов $\text{Pb}(\text{II})$ и $\text{Bi}(\text{III})$ близка, хотя и менее разработана для последнего.

1.1.2. Летучие монометалльные комплексы с функционализированными β -дикетонами

В свое время в процессах химического осаждения из газовой фазы (CVD) из комплексов меди(II) был особенно востребован дипивалоилметанат $\text{Cu}(\text{dpm})_2$. В результате поиска альтернативных прекурсоров было предложено семейство новых метокси-замещенных лигандов. Из них ближайший аналог Hdpm это 2-метокси-2,6,6-триметилгептан-3,5-дион (HL^2). Как было показано [48], замена метильной группы на метокси-группу не приводит к существенному изменению структуры молекулы комплекса и особо не влияет на свойства комплекса. Изучение комплексов, содержащих метокси-группу в концевом заместителе, представляет особый интерес, т. к. лиганд содержит дополнительный атом кислорода, который может взаимодействовать с соседними атомами металла. β -Дикетонаты меди с такими лигандами имеют каркасную структуру за счет образования мостиковых связей с кислородом метокси-группы. В работе [49] проведено рентгеноструктурное исследование кристаллов летучего хелата меди $\text{Cu}(\text{L}^2)_2$. В этом комплексе атом меди (II) координирует четыре атома кислорода карбонильных групп двух лигандов. Квадратное координационное окружение атома меди дополняется до тетрагонально-бипирамидального атомами кислорода метокси-групп соседних молекул комплекса. Для этого комплекса меди(II) изучены две кристаллические модификации, α -*транс*- и β -*транс*- $\text{Cu}(\text{L}^2)_2$.

В работе [50] проведено РСА монокристаллов летучего фторированного комплекса меди(II) $\text{Cu}(\text{L}^3)_2$. Структура этого соединения представляет собой 3D-координационный полимер из *транс*- и *цис*-комплексов меди(II) в соотношении 1:1. Плоскоквадратное окружение атома меди дополняется до бипирамидального взаимодействием с атомами кислорода метокси-групп соседних молекул на расстоянии $\text{Cu}\dots\text{O}$ 2,8 Å. Комплексы в структуре упакованы так, что образуют в направлении оси *c* сквозные каналы внутренним диаметром ~ 5 Å, куда входят концевые атомы фтора. Также в этой работе отмечено, что наличие CF_3 -групп в алкокси- β -дикетоне приводит к значительному уменьшению температуры сублимации комплекса по сравнению с $\text{Cu}(\text{L}^2)_2$. Были синтезированы и исследованы семь бис(метокси- β -дикетонатов) меди(II). Пять из них – низкоплавкие вещества, $T_{\text{пл}} = 45\text{-}80^\circ\text{C}$, два комплекса жидкие при комнатной температуре. По данным ТГА-ДТА все комплексы переходят в газовую фазу количественно, количество нелетучего остатка 5 % (в интервале температур 260-310°C). Также было изучена зависимость давления насыщенного пара от температуры в интервале 67-122°C методом Кнудсена, по построенной кривой были рассчитаны термодинамические параметры, $\Delta H^\circ_{\text{исп.}} = 126.6 \pm 1.9$ кДж/моль, $\Delta S^\circ_{\text{исп.}} = 240.1 \pm 6.1$ Дж/моль для бис-(2,6-диметил-6-метоксидодекан-3,5-

дионата) меди(II). Данный комплекс испаряется конгруэнтно по данным масс-спектрометрии. Для другого комплекса была определена кристаллическая структура, по данным РСА структура комплекса молекулярная, построена из двух кристаллически независимых *цис*-изомеров. Координационное окружение центрального атома дополняется до 5 атомом кислорода метокси-группы на расстоянии 2.68 Å, КЧ(Cu) = 4+1. Медь-содержащие пленки были получены методом CVD ($T_{\text{осаж.}} = 290\text{-}310^\circ\text{C}$, $T_{\text{исп.}} = 190\text{-}200^\circ\text{C}$) из бис-(2,6-диметил-6-метоксидодекан-3,5-дионата) меди(II) [51]. Для метокси-замещенных лигандов известны комплексы с другими металлами. В работе [52] синтезированы β -дикетонаты бария с различными дикетонами с метокси-группой, были исследованы их относительная летучесть и термическая устойчивость. Было показано, что введение объемных концевых заместителей в лиганд не устраняет олигомеризацию β -дикетонатов бария в газовой фазе.

Структура комплексов *транс*-Pd(L²)₂, *транс/цис*-Pd(L³)₂ и *транс/цис*-Pt(L³)₂ молекулярная. Комплексы имеют плоскоквадратное строение [53-55]. При сублимации Pt(L³)₂ в вакууме образуются кристаллы только *цис*-изомера. При сублимации комплекса Pd(L³)₂ в вакууме получены кристаллы двух видов. В кристалле *транс*-комплексы образуют слабосвязанные цепочки, за счет дополнительного контакта между атомами кислорода -OCH₃ групп и водорода -CH в γ -положении. В отличие от *транс*-комплексов, в *цис*-комплексах плоскоквадратная координация Pd(II) и Pt(II) дополняется до пирамидальной атомом фтора групп -CF₃ соседнего комплекса, с образованием центросимметричных димеров. Кристаллическая структура *транс*-изомеров комплексов Pd(II) и Pt(II) оказалось отличной от структуры *транс*-Cu(L³)₂, медный комплекс способен образовывать клатраты с растворителем из-за каркасной структуры [56].

Недавно был синтезирован комплекс меди (II) Cu(L⁴)₂ с β -дикетоном содержащим две метокси-группы [57], но о структуре и летучести не сообщалось. Был синтезирован аддукт другого диметокси-замещенного β -дикетоната меди (II) с метанолом *транс*-Cu(L⁵)₂·2CH₃OH. По данным РСА это центросимметричный шестикоординированный комплекс меди(II). Две молекулы метанола расположены в вершинах квадратной бипирамиды [58]. Таким образом, метокси-замещенные комплексы меди имеют структуру координационных полимеров, в которых молекулы связаны за счет слабых мостиковых связей через атомы кислорода метокси-групп концевых заместителей. Так как о комплексах других металлов с подобными лигандами пока мало известно, мы считаем это направление весьма перспективным с точки зрения получения гетерометаллических комплексов.

Известны функционализированные β -дикетонаты которые содержат заместители в γ -С-положении, например цианидные (CN) или пиридилные (Py) заместители. Часто

такие комплексы образуют полимерные структуры, поскольку имеют дополнительные донорные атомы для связывания, а данные о термических свойствах не сообщаются [19, 59].

1.2. Летучие гетерометаллические соединения с органическими лигандами

Среди огромного числа известных гетерометаллических соединений количество летучих весьма ограничено [9, 60-63]. В основном это комплексы, содержащие алкоксидные, карбоксилатные и β -дикетонатные лиганды, часто в сочетании с другими органическими лигандами. Изучение летучих гетерометаллических комплексов обусловлено возможностью применения их в качестве прекурсоров в методах газофазного осаждения многокомпонентных пленок [9, 64-66]. В соответствии с их строением известные гетерометаллические комплексы могут быть разделены на три основных группы, в которых представлены различные типы связывания: связь металл-металл; мостиковая связь через донорные атомы лиганда и ионная связь. Большинство соединений, относящихся к первой группе, неустойчивы при хранении на воздухе и должны синтезироваться, как правило, только в отсутствие влаги и воздуха. Количество летучих комплексов среди них мало. Примером может служить летучий гетеробиметаллический карбонильный комплекс $(CO)_4Co-Ga(TGF)_2L$ (где $L = 'Bu$). Сильное взаимодействие между атомами металлов приводит к устойчивости гетерометаллического соединения в газообразном состоянии. Вторая группа состоит из гетерометаллических комплексов, где донорные атомы лигандов (алкоксиды, β -дикетонаты, карбоксилаты) могут выполнять мостиковую функцию, соединяя два или несколько атомов металла. Летучесть этих соединений зависит от типа концевых заместителей. Фторсодержащие соединения обычно являются более летучими. Третий тип гетерометаллических комплексов представляет собой ионные соединения на основе комплексного аниона и комплексного катиона. В основном это комплексы d- или f-металлов [67].

Наиболее устойчивыми и поэтому наиболее изучаемыми являются гетерометаллические комплексы второго типа. На данный момент установлено, что летучесть комплексов такого типа возрастает при увеличении насыщенности координационной сферы центральных атомов и может привести к образованию дискретной кристаллической структуры на основе биядерных структурных единиц или уменьшению степени олигомеризации. Насыщение координационной сферы может быть достигнуто с использованием O- и N-донорных анионов, нейтральных лигандов (рис. 4) [6]. Известно что алкоксиды металлов более чувствительны к влаге и менее летучи чем β -дикетонаты. Для повышения летучести алкоксидов металлов, их замещают на β -дикетонаты, которые уменьшают степень олиго-

меризации, тем самым увеличивая летучесть комплекса. Также путем введения фторированных заместителей можно достичь повышения летучести комплекса.

Алкоксид-амидные гетерометаллические комплексы были синтезированы и полностью охарактеризованы $[\text{Ti}\{\text{O}^i\text{Pr}\}_3\{\text{N}(\text{SnMe}_3)_2\}]$, $[\text{Ti}\{\text{O}^i\text{Bu}\}_3\{\text{N}(\text{SnMe}_3)_2\}]$, $[\text{Ti}\{\text{O}^i\text{Pr}\}_3\{\text{N}(\text{SnMe}_3)(\text{SiMe}_3)\}]$ [53]. Термические свойства этих соединений определены методом ТГА, все три соединения показывают значительную летучесть ниже 200°C при атмосферном давлении. Сравнение кривых ТГ указывает на тенденцию увеличения летучести для алкоксид-амидов в ряду $[\text{Ti}\{\text{O}^i\text{Pr}\}_3\{\text{N}(\text{SnMe}_3)_2\}] > [\text{Ti}\{\text{O}^i\text{Bu}\}_3\{\text{N}(\text{SnMe}_3)_2\}] > [\text{Ti}\{\text{O}^i\text{Pr}\}_3\{\text{N}(\text{SnMe}_3)(\text{SiMe}_3)\}]$ объяснением этого может служить стерический фактор *трет*-бутильного заместителя. Комплексы были получены при сокристаллизации монометаллических комплексов в органическом растворителе.

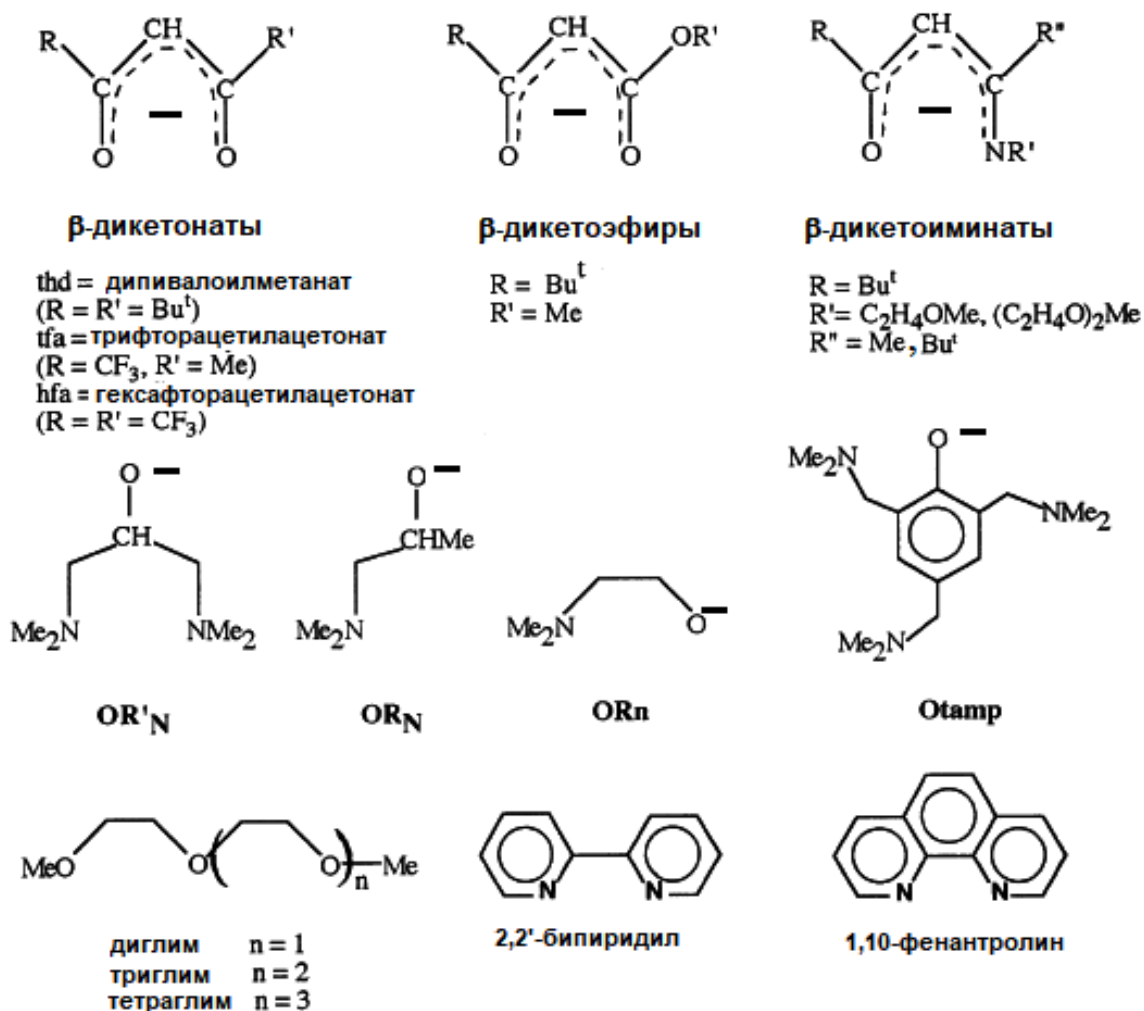


Рис. 4. Некоторые лиганды, содержащие O- и N- донорные анионы и нейтральные лиганды

1.2.1. Гетерометаллические комплексы с β -дикетонатными и алкоксидными лигандами

Одни из первых гетерометаллических комплексов были получены при комбинации алкоксидов и дикетонатов металлов. Например, гетерометаллический комплекс $[\text{Ba}_2\text{Y}(\text{OR}^f)_7(\text{ТГФ})_3]$, где $\text{OR}^f = \text{OCH}(\text{CF}_3)_2$ сублимируется при температуре $\sim 200^\circ\text{C}$ с разложением, а алкоксидо-дикетонатный комплекс $[\text{Y}_2\text{Ba}(\text{dpm})_4(\mu\text{-OR}^f)_4]$ сублимируется при 150°C ($p = 10^{-3}$ Торр), но разлагается при 170°C .

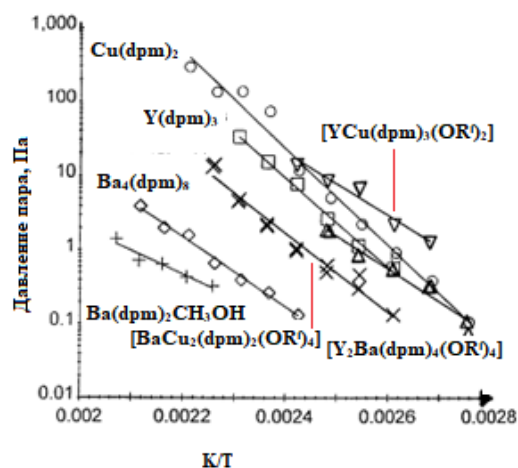


Рис. 5. Молекулярная структура комплекса $[\text{Ba}_2\text{Y}(\text{OR}^f)_7(\text{ТГФ})_3]$ и сравнительные данные по давлению насыщенного пара гетерометаллических комплексов и монометаллических тетраметилгептандионатных комплексов [69]

В комплексе $[\text{Y}_2\text{Ba}(\text{dpm})_4(\mu\text{-OR}^f)_4]$ атом бария связывается с двумя атомами иттрия при помощи фторированных алкоксидных мостиков, а все β -дикетонатные лиганды связаны с атомами иттрия, так атом бария расположен между двумя фрагментами $\text{Y}(\text{dpm})_2$. Были получены другие летучие гетерометаллические комплексы $[\text{BaCu}_2(\text{dpm})_2(\text{OR}^f)_4]$, $[\text{YCu}(\text{dpm})_3(\text{OR}^f)_2]$. Их давление насыщенного пара выше, чем наблюдаемые давления для исходных монометаллических β -дикетонатов (рис.5), что согласуется с данными термического анализа. Масс-спектры паров комплексов содержат биметалльные частицы: $\text{BaCu}(\text{OR}^f)$, $\text{BaCu}(\text{OR}^f)(\text{dpm})$, $\text{BaCu}(\text{OR}^f)_2(\text{dpm})$, $\text{BaCu}_2(\text{OR}^f)_3$, $\text{YCu}(\text{OR}^f)(\text{dpm})_2$, $\text{YCu}(\text{dpm})_3$, $\text{FYCu}(\text{OR}^f)_2(\text{dpm})_3\text{-Bu}$, $\text{YBa}(\text{OR}^f)_2(\text{dpm})$, $\text{YBa}(\text{OR}^f)_3(\text{dpm})$, $\text{YBa}(\text{OR}^f)_2(\text{dpm})_2$, $\text{F}_2\text{YBa}(\text{OR}^f)_3(\text{dpm})$, $\text{Y}_2\text{Ba}(\text{OR}^f)_3(\text{dpm})$ [69].

В работе [70] исследованы гетерометаллические комплексы $[\text{MCu}_2(\text{dpm})_3(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NMe}_2)_4]$, $\text{M} = \text{Pr}, \text{Y}$, $[\text{MCu}(\text{dpm})_3(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NMe}_2)_2]$, $\text{M} = \text{Pr}, \text{Y}$, $[\text{BaCu}(\text{dpm})_2(\text{otamp})_2(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{MCu}(\text{dpm})_3(\text{OCHMeCH}_2\text{NMe}_2)_2]$ ($\text{M}=\text{Pr}, \text{Y}$), полученные смешиванием растворов β -дикетонатов $\text{Y}, \text{Pr}, \text{Ba}$ и аминоксидов меди в гексане (в соотношении 1:1 и 1:2) при комнатной температуре. Комплексы $[\text{MCu}_2(\text{dpm})_3(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NMe}_2)_4]$ ($\text{M}=\text{Pr}, \text{Y}$) сублимируются при температуре 140°C ($p = 10^{-4}$ Торр) с разложением на

[M₂Cu(dpm)₃(OC₂H₄NMe₂)₂] и аминоксид меди. Гетерометаллические комплексы [PrCu(dpm)₃(OC₂H₄NMe₂)₂], [M₂Cu(dpm)₃(OCHMeCH₂NMe₂)₂] (M = Pr, Y) сублимируются при 155°C, 130°C, 150°C (*p* = 10⁻⁴ Торр), соответственно. Комплекс [BaCu(dpm)₂(otamp)₂(H₂O)] – нелетучий.

В работе [71] были получены гетерометаллические комплексы M^{II}Al₂(асас)₃(OⁱPr)₄(OAc), где M=Zn, Co, Mn, все три соединения сублимируют при пониженном давлении, неустойчивые на воздухе. По данным масс-спектрометрии наблюдаются фрагменты молекулярных ионов. В этом комплексе координация атомов M^{II} тетраэдрическая, а координационный полиэдр атомов Al слабо искаженный октаэдр. Термическое разложение гетерометаллического комплекса с кобальтом приводит к образованию шпинели CoAl₂O₄, пленки которой могут быть получены химическим осаждением из газовой фазы металлоорганических соединений с инъекцией жидкости (LI MOCVD).

Получены изоморфные соединения [Fe₃Ln(tea)₂(dpm)₆], Ln=Tb–Yb, H₃tea = триэтиламин). Ион Ln³⁺ координирует два атома азота двух tea-лигандов и шесть атомов кислорода, которые являются мостиковыми, т.е. соединяют три Fe(dpm)₂ с образованием гетерокомплекса [Fe₃Ln(tea)₂(dpm)₆]. Координационный полиэдр лантаноида – это искаженная двухшапочная тригональная призма. Исследование магнитных свойств показало слабое ферромагнитное Fe...Ln взаимодействие для производных Tb, Dy, Ho и Er, а для систем Tm и Yb слабое антиферромагнитное взаимодействие между ионами металлов [72], данные о летучести не сообщались.

Новый ряд двухъядерных комплексов [MnLn(dpm)₄(MeO)₂(MeOH)₂] (где Ln = La, Pr, Eu) был получен взаимодействием неорганических солей Ln, Mn и Ndpm с CH₃ONa в метаноле. Ионы Mn³⁺ и Ln³⁺ соединены мостиковыми атомами кислорода метанолят-анионов (рис. 6). Исследование магнитных свойств полученных комплексов показало, что все комплексы проявляют медленную магнитную релаксацию, относящуюся к иону Mn³⁺ [73]. О летучести полученных комплексов не сообщалось.

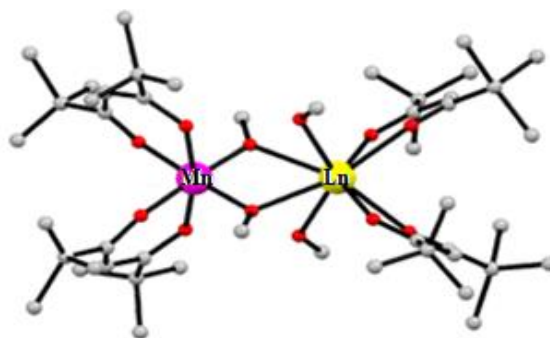


Рис. 6. Молекулярная структура гетерометаллических комплексов типа [Mn^{III}Ln^{III}(dpm)₄(OMe)₂(MeOH)₂] [73]

1.2.2. Гетерометаллические комплексы с карбоксилатными лигандами

В работе [74] изучались гетерометаллические комплексы с металлами основной группы (Bi) и переходного ряда. Было показано, что металлы главной группы являются донорами электронов, т.е. основанием Льюиса, а комплексы переходных металлов акцепторами электронов – кислотой Льюиса. Эти гетерометаллические карбоксилаты могут образоваться двумя способами: 1) через образование льюисовских аддуктов в виде бесконечных цепочек [рис.7, а, б](#); 2) через образование изолированной «чистой» гетерометаллической единицы с мостиковыми карбоксилатными лигандами [рис.7, в](#).

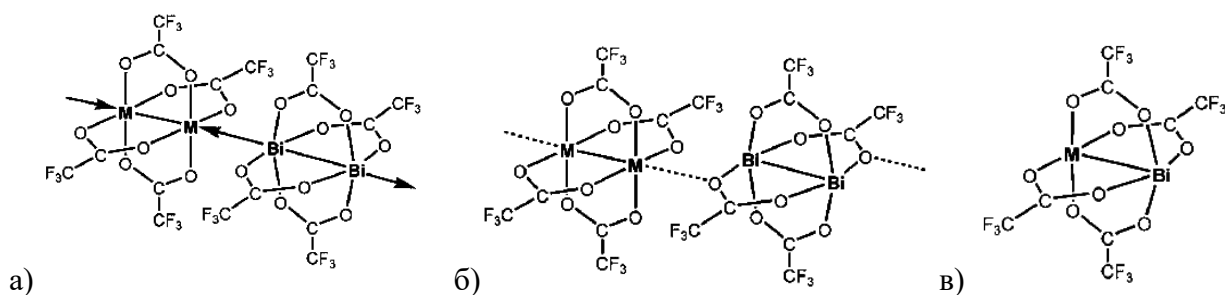


Рис. 7. Структура гетерометаллических карбоксилатов $[\text{BiM}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$, $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ru}$ [74]

Поскольку Rh-содержащий комплекс (в) был получен с количественным выходом, авторами данный комплекс исследован подробно. Показано, что комплекс летучий и разлагается при температуре $\sim 250^\circ\text{C}$. По данным инфракрасной (ИК) спектроскопии и масс-спектрометрии этот гетерометаллический комплекс в растворе не диссоциирует, т.е. остается биядерным.

Получены гетерометаллические соединения $[\text{Pb}_4\text{Zr}_4(\mu\text{-O}_2\text{CR}^1)_8(\text{OR}^2)_{16}(\text{OHR}^2)_2]$ и $[\text{Pb}_2\text{Ti}_4(\mu\text{-O}_2\text{CR}^1)_4(\text{OR}^2)_{16}]$, $\text{R}^1 = \text{CHCH}_2\text{Et}(\text{CH}_2)$, $\text{R}^2 = \text{}^i\text{Pr}$ [75] с использованием линии Шленка. О летучести данных комплексов не сообщалось. По литературным данным гетерометаллические комплексы с карбоксилатами являются менее летучими, чем с дикетонатами, и им посвящены соответствующие обзоры [9]. Поэтому в данной работе мы не будем подробно останавливаться на описании этого типа соединений.

1.2.3. Гетерометаллические комплексы с β -дикетонатными лигандами и основаниями Шиффа

Были исследованы гетеробиметаллические комплексы с основаниями Шиффа (SB) типа $[\text{Ni}(\text{salen})\text{Ln}(\text{dik})_3]$ [76]. Установлено, что возможность образования гетеробиметаллических комплексов такого состава зависит главным образом от способности центрального иона РЗЭ, входящего в состав $\text{Ln}(\text{dik})_3$ координировать молекулы $\text{M}(\text{salen})$ в

качестве нейтральных донорных лигандов, т.е. от кислотности по Льюису β-дикетоната РЗЭ и стерических факторов, определяемых строением концевых заместителей в молекулах β-дикетонов и радиусов центрального иона РЗЭ. Образование гетеробиметаллического подтверждали данными РФА. С помощью ИК-спектроскопии можно идентифицировать только полосы, принадлежащие M(salen) и La(hfac)₃, в области 1500-1700 см⁻¹ и их смещения соответственно в высокочастотную и низкочастотную области при координации атомов о молекул M(salen) центральным атомом РЗЭ. Для остальных β-дикетонатов РЗЭ ИК-спектроскопический анализ гетеробиметаллических комплексов затруднен из-за наложения этих полос поглощения в спектрах исходных комплексов. Образование комплексов состава [M(salen)Ln(dik)₃] подтверждено данными элементного и рентгенофазового анализов. Образование гетеробиметаллических комплексов состава [M(salen)Ln(dik)₃] в ряду Ln(hfac)₃-Ln(ptac)₃-Ln(dpm)₃ зафиксированно для фторированных производных β-дикетонатов всех изученных РЗЭ. В случае нефторированных β-дикетонатов РЗЭ образованию гетеробиметаллических комплексов препятствуют стерические затруднения. Для Ln(dpm)₃ гетеробиметаллические комплексы не выделены, а для Ln(asac)₃ получены производные только La и Gd. Методом ИК-спектроскопии установлено, что в инертной среде комплексы в газовой фазе устойчивы до 225°C.

В продолжение этой работы были исследованы гетеробиметаллические производные на основе фторированных β-дикетонатов La и Gd с N,N'-этилен-бис-ацетилацетониминатов Ni и Cu. Получены кристаллические комплексы состава [M(asacen)Ln(dik)₃] [77]. Кристаллические структуры комплексов состоят из гетеробиметаллических молекул, в которых молекулы M(asacen) входят в координационную сферу иона РЗЭ в Ln(dik)₃ через атомы кислорода и выполняют роль нейтрального лиганда. В целом, все комплексы [M(asacen)Ln(dik)₃] близки по летучести. Температура потери 50 % массы, которую можно использовать при сопоставлении летучести соединений по данным термического анализа, для этих комплексов находится в узком интервале температур 245-260°C. В режиме изотермической сублимации комплексы [M(asacen)Ln(dik)₃] количественно переходят в газовую фазу при 200-220°C ($p = 10^{-2}$ Торр). По данным элементного анализа и РФА, состав сублиматов, образующихся в холодной зоне реактора, идентичен исходным комплексам. Медь-содержащие комплексы более летучи, чем никель-содержащие комплексы. Гетеробиметаллические комплексы [M(asacen)Ln(dik)₃] более летучи, чем их аналоги [M(salen)Ln(dik)₃], для которых температура потери 50 % массы находится в интервале 280-300°C.

В [78] получены следующие гетерометаллические комплексы {[Ni(salen)Pr(hfac)₃][Ni(salen)]}, [Cu(salen)Pr(hfac)₃]₂, {[Cu(salen)Pr(hfac)₃]₂(L)}_n ,

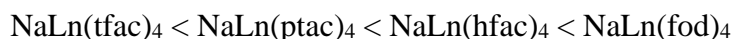
L = 4,4'-бипирдин, пиразол, пиразин, растворением основания Шиффа и трис-гексафторацетилацетоната празеодима в горячем хлороформе, аддукты получены добавлением соответствующих оснований. Для всех комплексов определены кристаллические структуры, исследованы магнитные свойства: установлено, что они являются антиферромагнетиками. Данные о термических свойствах этих комплексов не приводятся.

Были получены гомо- и гетерометаллические комплексы с основаниями Шиффа типа $M_2M'(SB)_2X_2$, где M и M' = Mn, Fe, Co, Cu, Ni, Zn; R = Ph, X = CH₃COO⁻, CF₃COO⁻, NO³⁻, и исследованы их магнитные свойства [79-82], показано, что парамагнитный ион металла и мостиковые O-донорные атомы влияют на магнитные свойства данных комплексов. Позже получены гетеротриметаллические комплексы Co-M-Co (M = Mn, Co) с основаниями Шиффа, которые использованы в качестве прекурсоров для получения смешанных оксидов металлов, исследованы магнитные свойства оксидов. По данным ТГА комплексы устойчивы до 300°C, выше этой температуры наблюдается трехступенчатая потеря массы [83].

1.3. Гетерометаллические комплексы на основе β-дикетонатов металлов

Взаимодействие β-дикетонатов различных металлов тоже может приводить к образованию новых гетерометаллических соединений. Известно, что Sc(III), Y(III) и Ln(III) образуют тетраakis-(β-дикетонаты) типа $M^I M^{III}(\beta\text{-dik})_4$, где M^I = Na, K, Rb, Cs, β-dik = hfac, tfac, ptac, fod [84-90]. При взаимодействии неорганической соли лантаноида с избытком натриевой соли β-дикетоната в водной и водно-спиртовой среде авторы [87, 89] получили смесь трис- и тетраakis-хелатов лантаноидов, которых сложно разделить сублимацией, поскольку гидратированные трис-хелаты разлагаются при нагревании. Также было показано, что в полярных растворителях $M^I Ln(\beta\text{-dik})_4$ легко диссоциируют на $Ln(\beta\text{-dik})_3$ и $M^I \beta\text{-dik}$, протекание этого процесса было подтверждено УФ-спектрами. Полосы поглощения в ИК-спектрах $NaLn(\text{tfac})_4$ в области 207, 400, 560 см⁻¹, относятся к валентным колебаниям M-O и деформационным колебаниям хелатного кольца, что подтверждает, что лиганд координирован атомами кислорода к атому металла. Показано, что тетраakis-комплексы РЗЭ обладают повышенной летучестью и термической устойчивостью по сравнению с трис-комплексами. Комплексы $M^I Ln(\beta\text{-dik})_4$ с фторированными β-дикетонами возгоняются в диапазоне температур 135-300°C. Так, комплексы $NaLn(\text{ptac})_4$, $NaNd(\text{fod})_4$ сублимируются без разложения в инертной атмосфере, а $NaLn(\text{tfac})_4$ — с частичным разложением, что подтверждается наличием экзоэффекта на кривой ДТА. По данным ТГА-ДТА было установлено, что тетраakis-хелаты являются более летучими и термически более устойчивыми

по сравнению с трис-хелатами. Их летучесть возрастает с увеличением атомного номера лантаноида. Летучесть и термическая устойчивость этих комплексов изменяется в следующем порядке [89]:



В масс-спектрах полученных тетраакис-комплексов $\text{M}^{\text{I}}\text{Ln}(\text{ptac})_4$, $\text{M}^{\text{I}} = \text{Rb}, \text{K}, \text{Na}$ зарегистрированы соответствующие ионы $\text{M}^{\text{I}}\text{Ln}(\text{ptac})_3^+$ [91]. Кристаллическая структура $\text{NaLn}(\text{ptac})_4$ ионная, содержит моноядерные анионы $[\text{Ln}(\text{ptac})_4]^-$ и катионы Na^+ . β -Дикетонатный лиганд проявляет тридентатную координацию, один атом кислорода монодентатный, другой – бидентатный [92].

Как уже отмечалось, гетерометаллические дикетонаты могут быть получены взаимодействием соответствующих монометалльных составляющих, если хотя бы один из них является координационно ненасыщенным или способен образовывать координационно ненасыщенные фрагменты в растворе или в газовой фазе. Иллюстрацией этого утверждения является семейство гетерометаллических β -дикетонатов висмута(III) и переходных металлов(II) $\text{Vi}_2\text{M}(\text{hfac})_8$, где $\text{M} = \text{Mn-Zn}$ [93], в котором только координационно ненасыщенные $\text{M}^{\text{II}}(\text{hfac})_2$ участвуют в мостиковом взаимодействии с хелатными кислородами β -дикетоната висмута. Эти гетерометаллические соединения проявляют высокую летучесть и сохраняют гетерометаллическую структуру при сублимации. При разложении таких гетерометаллических комплексов могут образовываться смешанные оксиды, включающие тяжелые металлы основной группы (свинец, висмут и др.) и переходные металлы, которые представляют большой интерес как катализаторы, сверхпроводники, сегнетомагнетики [94].

В работе [95] синтезированы гетерометаллические β -дикетонаты состава $\text{InMn}(\text{hfac})_3$, $\text{CdMn}_2(\text{hfac})_6$ и $\text{Hg}_2\text{Mn}_2(\text{hfac})_6$. Эти комплексы получены восстановлением $\text{Mn}(\text{hfac})_3$ соответствующими металлами. Гетерометаллическая молекула построена таким образом, что катионы In^+ и Cd^{2+} и Hg^{2+}_2 находятся между кислородами дикетонатного аниона $[\text{Mn}(\text{hfac})_3]^-$. Все три комплекса летучие. Комплекс $\text{InMn}(\text{hfac})_3$ кристаллизуется в моноклинной сингонии и имеет полимерную структуру, как видно из рис.8, геометрия единиц $\text{Mn}(\text{hfac})_3$ искаженная октаэдрическая, она происходит из-за сильного связывания между катионом индия и атомами кислорода β -дикетоната. Длина связи Mn-O в комплексе $\text{InMn}(\text{hfac})_3$ близка к длине такой связи в анионе $[\text{Mn}(\text{hfac})_3]^-$, но значительно меньше соответствующих длин связей в монометалльном комплексе. Это указывает, что степень окисления марганца равна +2. Таким образом, формула гетерометаллического соединения может быть записана в виде $\text{In}^+[\text{Mn}^{+2}(\text{hfac})_3]$. Структура комплекса $\text{CdMn}_2(\text{hfac})_6$ образована из трехъядерных молекул, в которых Cd расположен между двумя фрагментами

$\text{Mn}(\text{hfac})_3$. Кристаллическая структура $\text{Hg}_2\text{Mn}_2(\text{hfac})_6$ состоит из четырехъядерных молекул, в которых дигтуть расположена между фрагментами $\text{Mn}(\text{hfac})_3$, [рис.8](#).

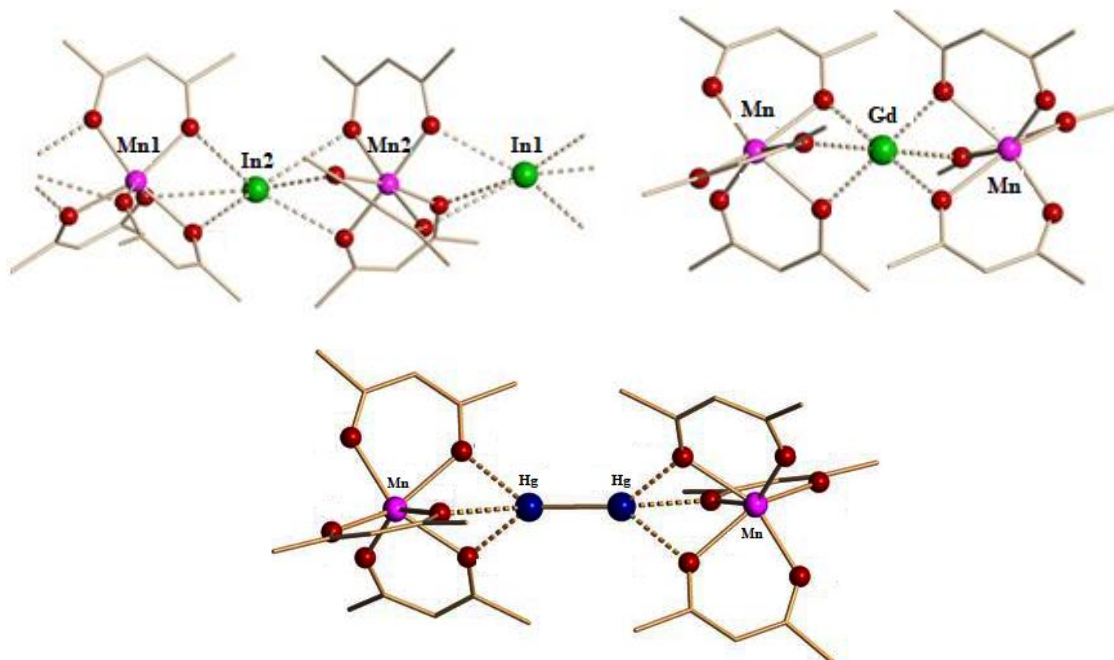


Рис. 8. Структуры гетерометаллических комплексов $\text{InMn}(\text{hfac})_3$, $\text{CdMn}_2(\text{hfac})_6$ и $\text{Hg}_2\text{Mn}_2(\text{hfac})_6$ [95]

В работе [96] был получен гетерометаллический β -дикетонат свинца и марганца спеканием и растворными методами. Комплексы $\text{PbMn}_2(\text{hfac})_6$ и $\text{PbMn}(\text{hfac})_4$ имеющие разное соотношение металлов Pb/Mn получены из различных исходных реагентов. Первый комплекс $\text{PbMn}_2(\text{hfac})_6$, полученный при сплавлении $\text{Mn}(\text{hfac})_3$ и металлического свинца состоит из трехъядерных молекул, в которых атом свинца расположен между частицами $[\text{Mn}(\text{hfac})_3]$, и связывается через шесть атомов кислорода дикетоната марганца, [рис.9](#). Расстояния Pb-O в среднем составляет 2.59 Å, что соответствует расстояниям типичной хелатной и мостиковой связи в β -дикетонатных комплексах свинца. Вторым комплексом $\text{PbMn}(\text{hfac})_4$ синтезированный взаимодействием монометаллических β -дикетонатов состоит из бесконечных цепочек нейтральных чередующихся фрагментов $[\text{Pb}(\text{hfac})_2]$ и $[\text{Mn}(\text{hfac})_2]$, [рис.9](#).

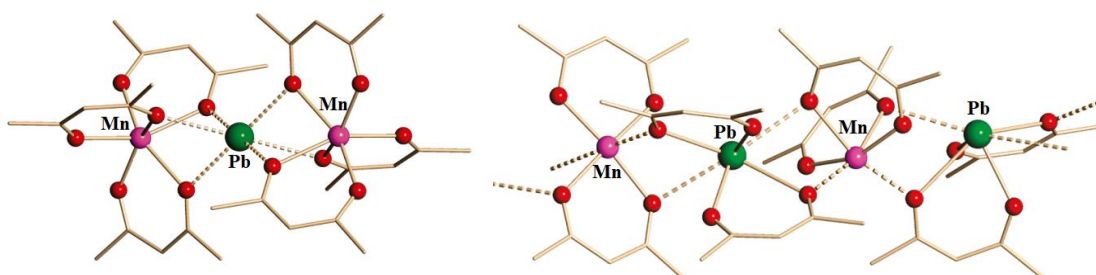


Рис. 9. Молекулярная структура $\text{PbMn}_2(\text{hfac})_6$ и фрагмент $\text{PbMn}(\text{hfac})_4$ [96]

Гетерометаллические структуры образованы за счет донорно-акцепторных взаимодействий между атомами металла и атомами кислорода соседнего β-дикетоната. Было показано, что структура монометального дикетоната и условия термолиза (температура, время прокаливания) значительно влияют на состав полученных оксидов металлов. Термические превращения комплексов $\text{PbMn}_2(\text{hfac})_6$ и $\text{PbMn}(\text{hfac})_4$ показаны на [рис.10](#).

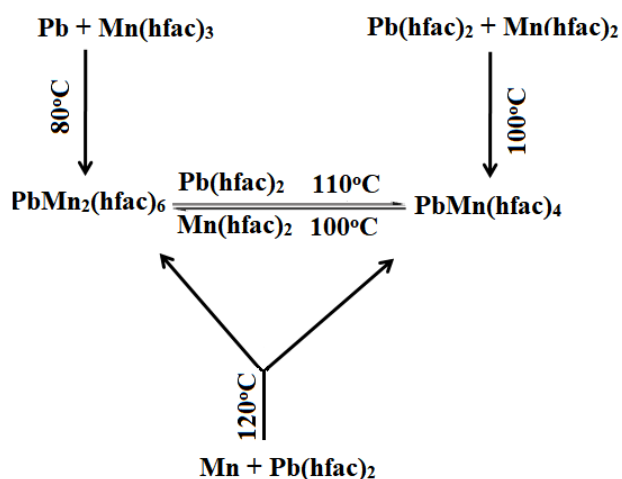


Рис. 10. Схема, термических превращений $\text{PbMn}_2(\text{hfac})_6$ и $\text{PbMn}(\text{hfac})_4$ [96]

Этими же авторами были синтезированы и исследованы гетерометаллические комплексы $\text{PbM}(\text{hfac})_4$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Zn}$) [94]. При разложении в вакууме были получены смешанные фториды Pb_2MF_6 , перспективные как магнитоэлектрические материалы. Кристаллическая структура этих гетерометаллических комплексов состоит из бесконечных цепочек чередующихся $\text{M}(\text{hfac})_x$ и $\text{Pb}(\text{hfac})_y$ ($x=2$ или 3 ; $y=1$ или 2) структурных единиц, связанных донорно-акцепторными взаимодействиями. Фрагмент кристаллической структуры этих гетерометаллических комплексов показан на [рис.11](#).

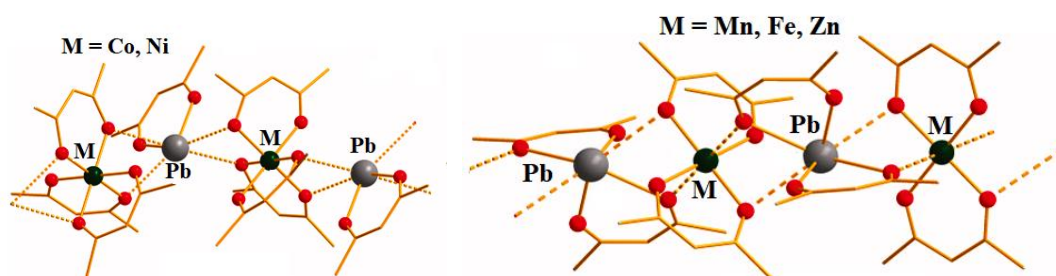


Рис. 11. Фрагмент цепочки гетерометаллических комплексов типа $\text{PbM}(\text{hfac})_4$ [94]

Следует отметить, что для гетерометаллических комплексов с Ni и Co , координационное число переходного металла равно шести, т.е. три β-дикетонатных лиганда

образуют шесть хелатных связей, в то же время у свинца только один хелатный лиганд и четыре дополнительных хелатно-мостиковых связи. А для гетерокомплексов, содержащих Fe, Zn, Mn, образуются комплексы типа $\{[M^{II}(\text{hfac})_2][Pb^{II}(\text{hfac})_2]\}$, где атом свинца окружен двумя β -дикетонатными лигандами.

Гетерометаллический β -дикетонат $\text{LiMn}_2(\text{dpm})_5$ был получен с высоким выходом при сплавлении и растворными методами. Кристаллическая структура гетерометаллического комплекса состоит из дискретных трехъядерных молекул ($\text{Li}:\text{Mn} = 1:2$), связанных посредством мостиковых дикетонатных лигандов. [рис.12](#). Комплекс $\text{LiMn}_2(\text{dpm})_5$ – относительно стабильный на воздухе, обладает заметной летучестью, растворим в органических растворителях. В результате его термического разложения образуется оксид LiMn_2O_4 , который является одним из основных катодных материалов для литиевых батарей [97].

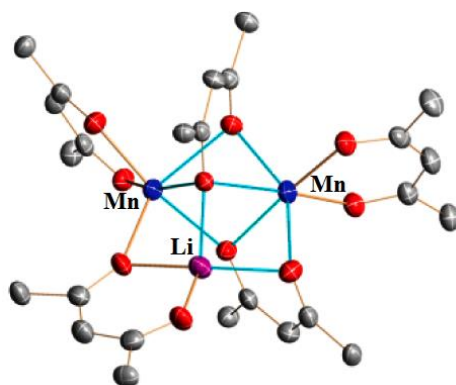


Рис. 12. Молекулярная структура $\text{LiMn}_2(\text{dpm})_5$ [97]

Также был получен гетеротриметаллический комплекс $\text{LiMnCo}(\text{dpm})_5$ аналогичной структуры. Подобные гетерокомплексы неустойчивы на воздухе [98]. Ранее этими же авторами были получены гетерометаллические комплексы LiCoL_3 , где $L = \text{асас}$, tбаоас , dhd [99] и LiFeL_3 , где $L = \text{tбаоас}$, ptас , асас [100]. Комплексы с симметричным β -дикетоном (асас) имеют полимерную структуру в кристалле, структура остальных комплексов молекулярная, т.е. гетерометаллические комплексы состоят из дискретных четырехъядерных молекул в кристалле. Авторы утверждают, что из-за полимерного строения комплексы, содержащие асас -лиганд наименее летучие и малорастворимые в некоординирующих растворителях по сравнению с комплексами содержащие несимметричные лиганды (tбаоас , ptас , dhd). Известно, что небольшие заместители ($-\text{CH}_3$, $-\text{CF}_3$) в дикетонатном лиганде недостаточно экранируют атомы кислорода лиганда, вследствие этого, атомы кислорода участвуют как в хелатных, так и хелатно-мостиковых связях с центральным атомом, образуя полимерные структуры. Напротив, атомы кислорода β -дикетонатного лиганда с объемными заместителями (^tBu , O^tBu) образуют с атомом

металла чисто хелатные связи. Комплексы использовались в качестве предшественников для получения сложных оксидов металлов LiMO_2 , $M = \text{Fe}, \text{Co}$. Синтезированы летучие гетерометаллические фторсодержащие дикетонаты следующего состава $\text{NaM}(\text{hfac})_3$, где $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ [101]. Полученные комплексы устойчивы на воздухе. Масс-спектрометрические исследования показали существование гетерометаллических комплексов в газовой фазе. Присутствие гетерометаллических комплексов в растворах было подтверждено методом ЯМР. Указывается, что гетерометаллические фторсодержащие β -дикетонаты могут использоваться как прекурсоры для получения смешанных фторидов (перовскиты NaMF_3), которые были идентифицированы как перспективные катодные материалы для ионных натриевых батарей.

Как прекурсоры для получения оксидных материалов с $\text{Pb}/\text{Fe}=1:1$ были исследованы гетерометаллические комплексы $\text{PbFe}(\beta\text{-dik})_4$, где $\beta\text{-dik} = \text{hfac}, \text{acac}, \text{tfac}$ [102]. Установлено, что кристаллические структуры гетерометаллических дикетонатов содержат полимерные цепи, построенные чередующимися единицами $[\text{Fe}(\beta\text{-dik})_2]$ и $[\text{Pb}(\beta\text{-dik})_2]$, которые соединены мостиковыми связями М-О. По данным РСА мостиковые связи М-О длиннее ($\text{Pb-O } 2.80 \text{ \AA}$, $\text{Fe-O } 2.25 \text{ \AA}$), чем соответствующие хелатные связи ($\text{Pb-O } 2.37 \text{ \AA}$, $\text{Fe-O } 2.03 \text{ \AA}$), но существенно короче, чем сумма ван-дер-ваальсовых радиусов ($\text{Pb-O } 3.54 \text{ \AA}$, $\text{Fe-O } 3.45 \text{ \AA}$). Такие гетерометаллические комплексы летучие, но растворяются только в координирующих растворителях, в которых они диссоциируют на сольваты монометаллических фрагментов, что было показано при помощи ^1H и ^{19}F ЯМР.

Если при синтезе не соблюдать стехиометрическое соотношение исходных реагентов, может образоваться другой гетерометаллический комплекс состава $\text{Pb}_2\text{Fe}(\text{hfac})_6$ кристаллическая структура которого также состоит из бесконечных полимерных цепочек. При сплавлении этого гетерометаллического комплекса с $\text{Fe}(\text{acac})_2$ был синтезирован разнолигандный комплекс $\text{Pb}_2\text{Fe}_2(\text{hfac})_6(\text{acac})_2$ кристаллическая структура, которого состоит из дискретных четырехъядерных молекул с соотношением $\text{Pb}/\text{Fe} = 1:1$. Это соединение растворяется в координирующих и некоординирующих растворителях. В растворах этого разнолигандного комплекса ^1H и ^{19}F ЯМР сигналы отсутствуют, что указывает на устойчивость разнолигандного гетерометаллического комплекса в растворе. Термическое разложение гетерометаллических прекурсоров при температуре 750°C приводит к образованию оксида $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, который может использоваться как перспективный мультиферроик. Длительное прокалывание или увеличение температуры разложения приводит к образованию $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$, который является представителем важного класса магнитных гексаферритов.

В работе [103] были получены смешанно-валентные β -дикетонаты железа состава $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3][\text{Fe}^{\text{II}}(\text{hfac})_2]$ и $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{hfac})_2][\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3][\text{Fe}^{\text{II}}(\text{hfac})_2]$ с различным соотношением $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$, для получения оксидов металлов при относительно низких температурах. Вышеуказанные комплексы являются летучими соединениями и количественно пересублимируются при температуре 95°C в вакууме. Хорошо растворяются в некоординирующих (хлороформ, бензол, гексан) растворителях. Также взаимодействием исходных монометалльных комплексов были получены гетерометаллические β -дикетонаты состава $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3][\text{Mn}^{\text{II}}(\text{hfac})_2]$ и $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{hfac})_2][\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3][\text{Ni}^{\text{II}}(\text{hfac})_2]$, которые изоморфны выше рассмотренным комплексами железа $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3][\text{Fe}^{\text{II}}(\text{hfac})_2]$ и $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{hfac})_2][\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3][\text{Fe}^{\text{II}}(\text{hfac})_2]$, соответственно. По данным термического анализа при разложении гетерометаллических комплексов при температуре ниже 300°C получается аморфная фаза, при увеличении температуры разложения до 500°C образуется кристаллическая фаза смешанных оксидов, что было подтверждено РФА. Эти гетерометаллические комплексы могут быть использованы для получения смешанно-металлических оксидных материалов переходных металлов $\text{M}_x\text{M}'_{2-x}\text{O}_3$, $\text{M}_x\text{M}'_{1-x}\text{O}$. Летучие комплексы, имеющие низкие температуры разложения, могут быть эффективно использованы для приготовления аморфных и кристаллических гетерометаллических оксидов.

Были исследованы комплексы состава $\text{BaLn}(\text{hfac})_5$, $\text{BaLn}(\text{ptac})_5$, $\text{BaLn}(\text{dpm})_5$ [104]. Установлено, что полученные комплексы – порошкообразные или маслообразные и являются рентгеноаморфными. Анализ ИК-спектров оказался малоэффективен для исследования гетерометаллического комплекса, поскольку основные характеристические полосы имеют близкие значения для монометалльных комплексов. По данным ТГА наибольшей способностью перехода в газовую фазу без разложения обладает комплекс $\text{BaLa}(\text{ptac})_5$. При пересублимации получается продукт с соотношением металлов 1:0.8. По этим данным авторы заключили, что оба компонента переходят в газовую фазу отдельно. Использование метода матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (MALDI) позволило установить, что в масс-спектрах происходит перераспределение интенсивностей линий, относящихся к монометалльным комплексам. Исследование ИК-спектров в газовой фазе показало наличие тех же линий, что и для монометалльных комплексов. При этом отмечается уширение и смещение линий в ИК-спектре. Тем не менее, по исчезновению характеристических линий при нагревании газовой кюветы установлены температуры разложения для исследованных комплексов. В целом, набор полученных данных позволил предположить, что только $\text{BaLa}(\text{ptac})_5$ является гетеробиметаллическим комплексом, который при нагревании разлагается на монометалльные комплексы.

В работе [47] приведены результаты кристаллохимического исследования двух гетеробиметаллических комплексов $[\text{Cu}(\text{acac})_2\text{Pb}(\text{hfac})_2]$ и $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{Pb}(\text{hfac})_2]$. Было показано, что гетерокомплексные соединения состава 1:1 образуются путем встраивания комплексов меди между молекулами комплекса свинца таким образом, что образуются цепочки координационных полимеров. Молекулярная структура, как комплексов меди, так и комплексов свинца при этом не меняется. Обмена лигандами не происходит, а хелатные молекулы комплексов металлов представляют отдельные гомолигандные структурные единицы неизменной стехиометрии. Координационное число атома меди достигает (4+2). Эти соединения сублимируются при нагревании в вакууме. Также сокристаллизацией был получен гетеробиметаллический комплекс $[\text{Cu}(\text{tfac})_2\text{Pb}(\text{hfac})_2]$ [105]. Полученное гетерометаллическое соединение сублимируется в вакууме ($T = 120^\circ\text{C}$, $p = 10^{-2}$ Торр) без изменения состава.

Новый ряд разнолигандных биметалльных комплексов $[\text{Bi}(\text{dpm})_2\text{M}(\text{hfac})_3]$ ($\text{M} = \text{Mn}$, Co и Ni с соотношением металлов $\text{Bi}:\text{M} = 1:1$) был синтезирован сплавлением монометалльных комплексов [106]. Анализ взаимодействия металл-лиганд в гетерометаллических структурах, подтверждает, что соединения образованы как ионные комплексы $\{[\text{Bi}^{\text{III}}(\text{dpm})_2]^+[\text{M}^{\text{II}}(\text{hfac})_3]^- \}$, где монометалльные фрагменты соединены мостиковыми связями $\text{Bi}-\text{O}$. При сплавлении происходит обмен лигандами между монометалльными компонентами $[\text{Bi}(\text{hfac})_3]$ и $[\text{M}(\text{dpm})_2]$ с образованием соответствующего гетерометаллического комплекса. Разнолигандные комплексы, образованные в ходе такой реакции, представляют собой перспективные прекурсоры для низкотемпературного приготовления оксидных перовскитов – мультиферроиков.

Взаимодействием монометалльных β -дикетонатов $\text{Pd}(\text{II})$ с $\text{Pb}(\text{hfac})_2$ в растворе были получены гетерометаллические комплексы $[(\text{Pb}(\text{hfac})_2)_2(\text{Pd}(\text{acac})_2)_3]$, $[\text{Pb}(\text{hfac})_2\text{Pd}(\text{hfac})_2]_n$, $[\text{транс-Pd}(\text{ki})_2\text{Pb}(\text{hfac})_2]_n$, $[\text{цис-Pd}(\text{ki})_2\text{Pb}(\text{hfac})_2]_2$, $[\text{транс-Pd}(\text{tmha})_2(\text{Pb}(\text{hfac})_2)_2]_n$, $[\text{цис-Pd}(\text{L}^2)_2\text{Pb}(\text{hfac})_2]$ с β -дикетонатными лигандами [107]. Авторами замечено, что основной структурный мотив в полученных комплексах зависит от структуры и состава исходных монометалльных комплексов, а именно, при сокристаллизации с *цис*- комплексами Pd происходит образование гетерокомплексов с дискретной структурой, [рис.13](#), в то время как *транс*-комплексы Pd образуют координационные полимеры, [рис.13](#). Наиболее летучими являются гетерокомплексы с фторированными или объемными заместителями в лиганде. Скорость термоллиза возрастает для гетерометаллических комплексов, когда обобщенные электроны занимают разрыхляющие МО. Такая особенность электронной структуры комплексов снижает их термическую стабильность.

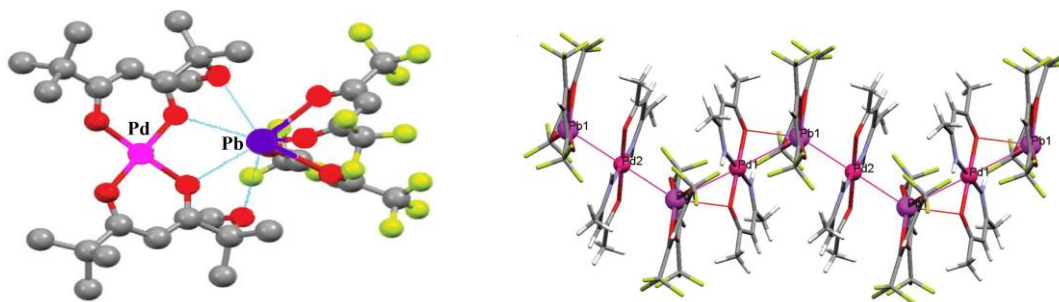


Рис. 13. Структура гетеробиметаллического комплекса $[cis-Pd(L^2)_2Pb(hfac)_2]$ и фрагмент цепи гетерометаллического комплекса $[trans-Pd(ki)_2Pb(hfac)_2]_n$ вдоль оси a [107]

Ионные гетерометаллические β -дикетонаты $\{[Sn^{IV}(dpm)_3]^+[M^{II}(hfac)_3]^- \}$, $M^{II} = Mn, Fe, Co$ получены сплавлением в стеклянной ампуле, при температурах 85-95°C. Полученные комплексы устойчивы на воздухе. Показано, что гетерокомплексы изоструктурные. Структура комплексов образована гомолептическими трис-хелатными моноядерными фрагментами $[Sn(dpm)_3]$ и $[M(hfac)_3]$, между которыми не образуется мостиковых связей М-О. Анализ длин хелатных связей М-О для полученных комплексов показал, что фрагмент переходного металла соответствует аниону $[M^{II}(hfac)_3]^-$, имеющему расстояние М-О значительно меньшее, чем в нейтральной молекуле $[M^{III}(hfac)_3]$. Все комплексы плавятся конгурентно при температуре ниже температуры разложения, поэтому авторы утверждают, что они являются перспективными материалами, которые можно использовать как ионные жидкости [108].

1.3.1. Гетерометаллические комплексы с метокси-замещенными β -дикетонатными лигандами

В [109] описан координационный димер, объединенный в зигзагообразные полимерные цепочки $[cis-Cu(L^2)_2Pb(hfac)_2]_n$, выделенный в результате сокристаллизации $trans-Cu(L^2)_2$ с $Pb(hfac)_2$ в хлороформе. Таким образом была обнаружена геометрическая изомеризация исходного комплекса меди с несимметричным β -дикетоном при сокристаллизации. В работе [55] были получены два новых летучих гетеробиметаллических комплекса при сокристаллизации из $trans$ -бис- β -дикетонатов Pd(II) и Cu(II) с $Pb(hfac)_2$ из органических растворителей (толуол, гептан). Было установлено, что кристаллы этих соединений построены из биметаллических молекул, где комплекс переходного металла изомеризуется из $trans$ - в cis -форму (рис.14). Явление $trans$ - cis -изомеризации начального комплекса переходного металла обнаружено в ходе образования гетеробиметаллического комплекса. Показано, что биметаллический молекулярный комплекс формируется еще в растворе.

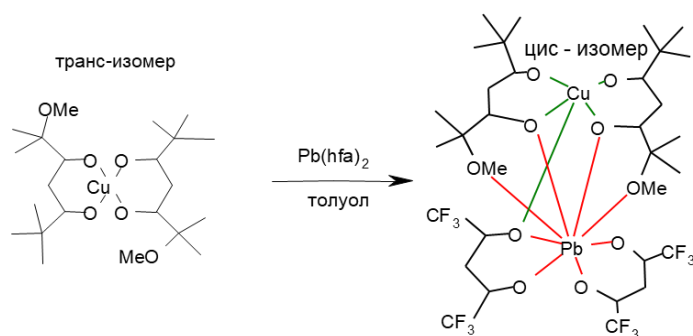


Рис. 14. Схема образования Cu/Pb гетеробиметаллического комплекса с изомеризацией медного комплекса и фрагмент зигзагообразной цепочки $[\text{cis-Cu}(\text{L}^2)_2\text{Pb}(\text{hfac})_2]_n$ [109]

В работе [110] были получены комплексы $[\text{Pd}(\text{L}^2)_2\text{Cu}(\text{L}^2)_2]$ и $[\text{Pd}(\text{L}^2)_2\text{Cu}(\text{dpm})_2]$ при сокристаллизации монометаллических β -дикетонатов из раствора. Было установлено, что основной структурный мотив этих соединений это цепочки координационные полимеров из чередующихся монометаллических комплексов, которые связаны слабыми мостиковыми связями донорно-акцепторного типа между атомами меди и кислорода метокси-групп палладиевого комплекса (рис.15).

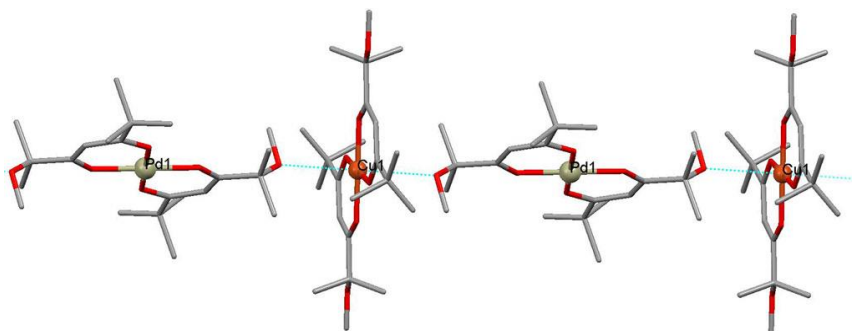


Рис. 15. Фрагмент цепочки $[\text{Pd}(\text{L}^2)_2\text{Cu}(\text{L}^2)_2]$, атомы водорода не показаны [110]

В тоже время метокси-группы комплекса меди не образуют мостиковых связей. Соединения $[\text{Pd}(\text{L}^2)_2\text{Cu}(\text{L}^2)_2]$ и $[\text{Pd}(\text{L}^2)_2\text{Cu}(\text{dpm})_2]$ изоструктурны. Эти гетерометаллические соединения являются новым типом молекулярных соединений со специфическими мостиковыми взаимодействиями. Показано что термическая устойчивость к диссоциации на монометаллические комплексы определяется стерическими и электронными факторами хелатных лигандов.

1.4. Заключение

Анализ литературы показал, что среди большого количества лигандов, содержащих O- и N- донорные анионы (т.е. карбоксилаты, β -дикетонаты β -кетозиферы, β -кетоиминаты, алкоксиды, и др.) и нейтральные лиганды (глимы, дипиридил, и др.), β -дикетонаты металлов представляют преобладающий тип строительных блоков для получения устойчивых и летучих гетерометаллических комплексов. Наиболее летучими и термически устойчивыми являются биядерные гетерометаллические комплексы, где мостиковые лиганды объединяют два атома металла. Актуальность получения и изучения свойств, летучих гетерометаллических комплексов связана, в основном, с применением таких соединений в качестве прекурсоров для получения смешанных оксидов или фторидов металлов из газовой фазы. Основной метод синтеза – это сокристаллизация в органических растворителях. Для идентификации соединений используются элементный анализ, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, ЯМР-спектроскопия. Первичные данные о термической устойчивости и летучести получают из данных комплексного термического анализа. Исследование состава газовой фазы при испарении таких соединений проводилось с помощью масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии. В масс-спектрах некоторых комплексов наблюдаются биметаллические частицы, что свидетельствует о возможном испарении гетерометаллических комплексов в виде двухъядерных комплексов. ИК-спектры в газовой фазе нехарактеристические, но могут использоваться для изучения термической устойчивости паров соединений. Наиболее устойчивыми и летучими являются гетеробиметаллические комплексы с фторсодержащими лигандами. На структуру и упаковку молекул в кристалле влияет стерический и электронный фактор лигандов и структура исходных монометаллических комплексов. Устойчивость получаемого комплекса определяется акцепторной способностью координационно-ненасыщенного центрального атома одного комплекса и доступностью для координации атомов кислорода комплекса другого металла. Установлено, что комплексы РЗЭ образуют гетеробиметаллические комплексы при сокристаллизации с основаниями Шиффа и кетоиминатами переходных металлов. Для комплексов Pb(II) и Bi(III) показана возможность образования различных гетерометаллических комплексов при сокристаллизации с β -дикетонатами переходных металлов. В зависимости от комбинации лигандов получают полимерные, олигомерные или биядерные комплексы. Для комплексов меди(II) с β -дикетонами, содержащими донорные группы в заместителях, возможно образование гетерометаллических комплексов, которые тоже могут быть как полимерными, так и биядерными.

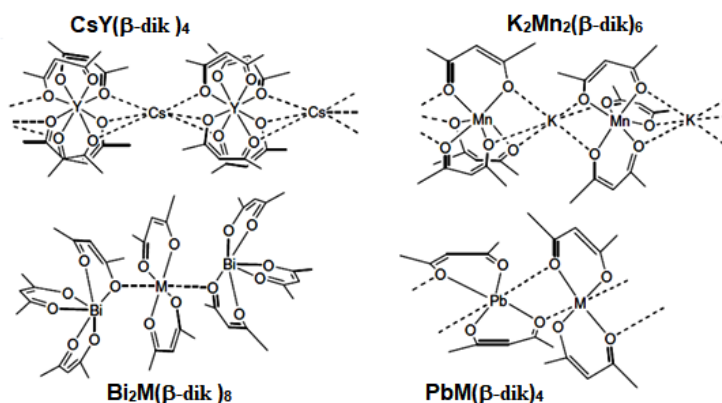


Рис. 16. Структуры гетерометаллических комплексов, полученных на основе мостиковых связей через хелатные атомы кислорода [95]

Большинство летучих гетерометаллических β-дикетонатных комплексов образованы за счет мостиковых связей с участием хелатных атомов кислорода, как показано на рис.16 [95]. При образовании гетерометаллических комплексов может происходить обмен лигандами и изомеризация монометалльных компонентов. Исследование летучих гетерометаллических комплексов на основе β-дикетонатов, содержащих метокси-группу в концевом заместителе, является новым направлением, основные результаты получены для комплексов меди(II), палладия(II). На наш взгляд, такое направление является очень перспективным, поскольку позволяет расширить ряд летучих гетерометаллических соединений и позволит комбинировать металлы, для которых смешанные комплексы ранее не были получены. Поэтому в данной работе основное внимание уделено получению и характеристике новых комплексов с метокси-замещенными β-дикетонами и получению гетерометаллических комплексов на их основе. Наиболее перспективные гетерометаллические комплексы проверены на предмет применимости в качестве CVD прекурсоров для получения многокомпонентных пленок.

Полученные в работе комплексы

Монометалльные		Гетерометаллические
Номер и условное обозначение комплекса, приведенное в диссертации		
1 – Mn(L ²) ₃	12 – [Fe(L ³) ₂ OEt] ₂	14 – [Pd(L ³) ₂ Cu(hfa) ₂]
2 – Mn(L ³) ₂	13 – [Fe(L ³) ₂ O ⁱ Pr] ₂	17 – [Pb(L ³) ₂ Co ₂ (hfac) ₄]
3 – Fe(L ³) ₃	15 – Cu(L ²)(dpm)	18 – [Pb(L ³) ₂ Ni ₂ (hfac) ₄]
4 – Co(L ³) ₂	16 – [Ni(L ²)(dpm)] ₂	19 – [<i>транс</i> -Cu(L ³) ₂ (Pb(hfac) ₂) ₂]
5 – Ni(L ²) ₂	23 – Cu(hfac)(L ⁴)	20 – [<i>транс</i> -Cu(L ¹) ₂ Pb(hfac) ₂] _n
6 – Ni(L ³) ₂	24 – Pb(hfac)(L ⁴)	21 – [<i>транс</i> -Cu(L ⁴) ₂ Pb(hfac) ₂] _n
7 – Zn(L ²) ₂	25 – [La(dpm) ₂ (L ²)] ₂	22 – [<i>цис</i> -Cu(L ⁵) ₂ Pb(hfac) ₂]
8 – Zn(L ³) ₂	26 – [La(L ³) ₂ (dpm)] ₂	28 – [(La(L ⁴) ₂ dpm) ₂ Cu(dpm) ₂]
9 – Zr(L ²) ₄		29 – [(Pr(L ⁴) ₂ dpm) ₂ Cu(dpm) ₂]
10 – Zr(L ³) ₄		30 – [(Sm(L ⁴) ₂ dpm) ₂ Cu(dpm) ₂]
11 – Pb(L ³) ₂		31 – [(Gd(L ⁴) ₂ dpm) ₂ Cu(dpm) ₂]
27 – [La(L ³) ₃] ₂		32 – [(La(L ⁵) ₂ dpm) ₂ Cu(dpm) ₂]

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Структура и свойства новых метокси-замещенных β -дикетонатов металлов

Впервые получены следующие комплексы металлов с метокси-замещенными β -дикетонами: $\text{Mn}(\text{L}^2)_3$ (**1**), $\text{Mn}(\text{L}^3)_2$ (**2**), $\text{Fe}(\text{L}^3)_3$ (**3**), $\text{Co}(\text{L}^3)_2$ (**4**), $\text{Ni}(\text{L}^2)_2$ (**5**), $\text{Ni}(\text{L}^3)_2$ (**6**), $\text{Zn}(\text{L}^2)_2$ (**7**), $\text{Zn}(\text{L}^3)_2$ (**8**), $\text{Zr}(\text{L}^2)_4$ (**9**), $\text{Zr}(\text{L}^3)_4$ (**10**), $\text{Pb}(\text{L}^3)_2$ (**11**). Синтез проводили по незначительно модифицированным литературным методикам, идентификация проведена комплексом методов, включая СНФ элементный и масс-спектрометрический анализ (см. Эксп. часть). Комплексы **2** – $\text{Mn}(\text{L}^3)_2$, **4** – $\text{Co}(\text{L}^3)_2$, **6** – $\text{Ni}(\text{L}^3)_2$, **8** – $\text{Zn}(\text{L}^3)_2$ – стеклообразные вещества, остальные – кристаллические. Для кристаллических комплексов, за исключением **1** – $\text{Mn}(\text{L}^2)_3$ и **3** – $\text{Fe}(\text{L}^3)_3$, определена структура методом РСА.

2.1.1. Комплексы $\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Mn}(\text{III})$, $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$ с метокси-замещенными β -дикетонатными лигандами

Для марганца, проявляющего переменную степень окисления, были получены трис-дикетонатный комплекс **1** – $\text{Mn}(\text{L}^2)_3$ с нефторированным лигандом и бис-дикетонатный комплекс **2** – $\text{Mn}(\text{L}^3)_2$ с фторированным лигандом. Причем в масс-спектре последнего имеются пики фрагментарных ионов $\text{M}_2(\text{L}^3)_4$, что указывает на димерное строение комплекса в конденсированной и газовой фазах. Следует отметить, что **1** – $\text{Mn}(\text{L}^2)_3$ был получен с количественным выходом из соли $\text{Mn}(\text{II})$ при окислении кислородом воздуха:



Для **1** пока не установлена кристаллическая структура, поскольку как из раствора, так и при сублимации всегда получается мелкокристаллический продукт. Известно, что $\text{Mn}(\text{dpm})_3$, ближайший аналог этого комплекса, имеет молекулярную структуру из мономерных молекул трис-дикетонатного комплекса $\text{Mn}(\text{III})$, атом металла окружен шестью атомами кислорода трех дикетонатных лигандов, координационный полиэдр – почти правильный октаэдр [111]. Поэтому вероятно, что в структуре **1** все метокси-группы лигандов будут свободными. Из-за несимметричности лиганда L^2 возможно образование изомеров комплекса. Для кобальта, также проявляющего переменную степень окисления, наблюдается схожая ситуация. При взаимодействии соли $\text{Co}(\text{II})$ с нефторированным лигандом HL^2 в водно-спиртовой среде на воздухе получается смесь комплексов $\text{Co}(\text{III})$ и $\text{Co}(\text{II})$, которые можно разделить сублимацией. На воздухе комплекс **4** – $\text{Co}(\text{L}^2)_2$ постепенно меняет цвет с розового на зеленый, что указывает на образование комплекса $\text{Co}(\text{III})$ вследствие окисления.

Дифрактограммы аморфных комплексов с фторированными лигандами представляют собой огибающие кривые основных групп пиков в дифрактограммах кристаллических нефторированных аналогов (рис.17). Из этого можно предположить, что в твердом виде полученные комплексы $M(L^3)_2$ как и $M(L^2)_2$ состоят из димерных молекул. Низкая симметрия этих димеров и наличие свободных метокси-групп затрудняет кристаллизацию этих комплексов: объемные концевые заместители, содержащие метокси-группу, могут образовывать дополнительные водородные связи и создают пространственные затруднения для регулярной упаковки молекул. Это в большинстве случаев приводит к образованию стеклообразных продуктов.

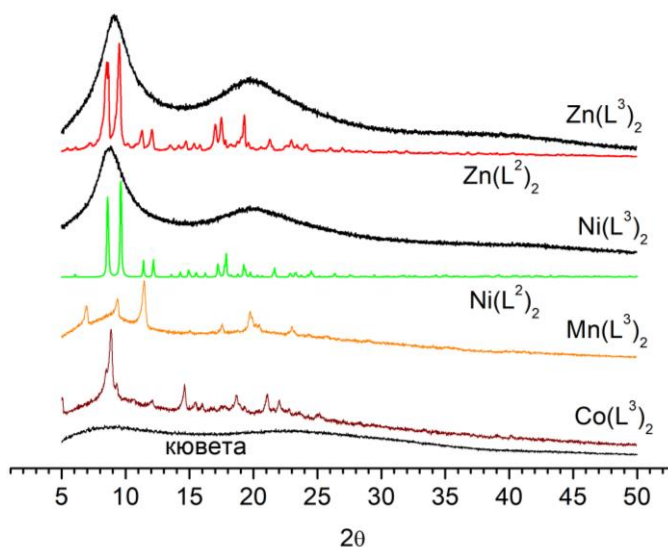


Рис. 17. Сравнение дифрактограмм полученных монометаллических комплексов $M(L^3)_2$ и $M(L^2)_2$, $M = Mn$ (2), Co (4), Ni (6, 7), Zn (7, 8)

Установлено что **5** – $Ni(L^2)_2$ имеет димерное строение (рис.18). Этот комплекс образован двумя атомами никеля, связанными мостиковыми связями через атомы кислорода лигандов. При этом наблюдается интересный факт: для $Ni(1)$ КЧ=6 (4 хелатных атомов кислорода + 1 мостиково-хелатный кислород и 1 атом кислорода метокси-группы соседнего комплекса), а для $Ni(2)$ КЧ = 5 (нет мостиковой связи с метокси-группой соседнего комплекса). Координационные связи $Ni(2)$ -O короче, чем $Ni(1)$ -O (табл.1) Причем хелатно-мостиковые атомы кислорода расположены со стороны метокси-содержащего заместителя, что также наблюдалось в медь-содержащих гетерометаллических комплексах с теми же лигандами. При этом расстояние $Ni...Ni$ порядка суммы атомных радиусов (2.98 Å). В таком биядерном комплексе три метокси-группы лигандов остаются свободными. Положение атомов метокси-группы с O43A разупорядочено по двум позициям из-за вращения заместителя с C48A. Лиганд L^2 с хелатными атомами кислорода O1, O2 имеет две ориентации так что позиция заместителя с метокси-группой с O33A разупоря-

дочена с позицией заместителя ¹Bu с C34A. Для сравнения, ближайший аналог безводный Ni(dpm)₂ имеет плоскоквадратное строение, его кристаллы образованы мономерными молекулами. **5** является летучим (*T*_{субл} в вакууме 130°C) и более легкоплавким (169°C) по сравнению с Ni(dpm)₂, который плавится при *T* ~ 220°C [112].

7 – Zn(L²)₂ изоструктурен описанному выше **5**. Кристаллографические данные комплексов приведены в табл.П1. Наиболее существенное отличие заключается в увеличенном расстоянии Zn...Zn, 3.13 Å, что приводит к заметному искажению углов в координационных узлах, наибольшие – на ~10° – для O(1)–M(1)–O(4) и O(4)–M(1)–O(15) (112.0(1)° и 152.3(1)°) для **7**, (102.4(1)° и 161.4(1)°) для **5**. Ключевые геометрические параметры сравниваются в табл.1. Ближайший аналог Zn(dpm)₂ -мономер, где координационное число цинка 4, координационный полиэдр – тетраэдр [113].

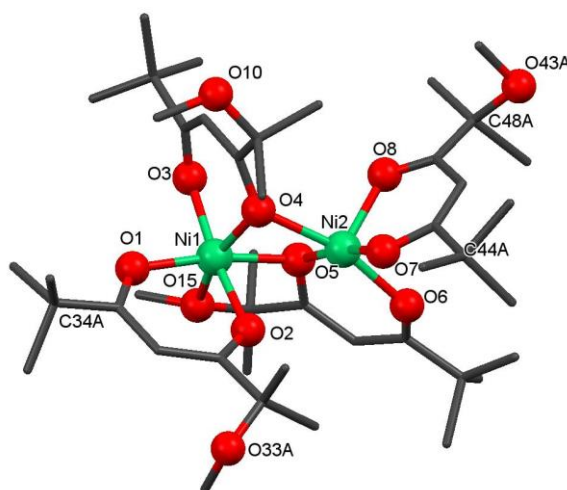


Рис. 18. Структура одного из изомеров **5** – Ni(L²)₂. Для ясности атомы водорода не показаны

Т а б л и ц а 1

Сравнение основных расстояний (Å) металл-лиганд в комплексах **5** – Ni(L²)₂,
7 – Zn(L²)₂ и **16** – [Ni(L²)(dpm)]₂**

	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, ** – комплекс 16-[Ni(L²)(dpm)]₂ описан в разделе 2.2.2.

Известно, что β -дикетонаты Fe(II) быстро окисляются кислородом воздуха до производных Fe(III). При взаимодействии неорганической соли Fe(II) с фторированным метокси-замещенным лигандом в водно-спиртовой среде получен двухфазный продукт. При сублимации выделено два типа кристаллов: красные **3** – $\text{Fe}(\text{L}^3)_3$ и оранжевые – $[\text{Fe}(\text{L}^3)_2\text{OEt}]_2$ (**12**). Комплексы железа типа **12** известны в литературе и представляют собой биядерные разнолигандные комплексы Fe(III), где β -дикетонатные фрагменты соединены алкоксидными мостиками. При перекристаллизации комплекса **12** из изопропилового спирта происходит замещение алкоксидных лигандов с образованием разнолигандного комплекса $[\text{Fe}(\text{L}^3)_2\text{O}^i\text{Pr}]_2$ (**13**). Это показывает, что мостиковые алкоголятные лиганды лабильные и таким образом можно получить другие алкоголятные производные железа с интересными магнитными свойствами [27, 28]. Для комплекса **3** пока не удалось получить подходящие кристаллы для определения кристаллической структуры. Структура комплексов **12** и **13** показана на [рис.19](#). В комплексе атом железа координирован четырьмя атомами кислорода от двух β -дикетонатных лигандов и двумя мостиковыми атомами кислорода от двух алкоголятов, расстояние Fe...Fe практически одинаковое 3.05 Å для **12** и **13**, что порядка суммы атомных радиусов железа (~3.12Å). Избранные межатомные расстояния разнолигандных комплексов **12** и **13** приведены в [табл.2](#). Следует отметить, что метокси-группы лигандов остаются свободными.

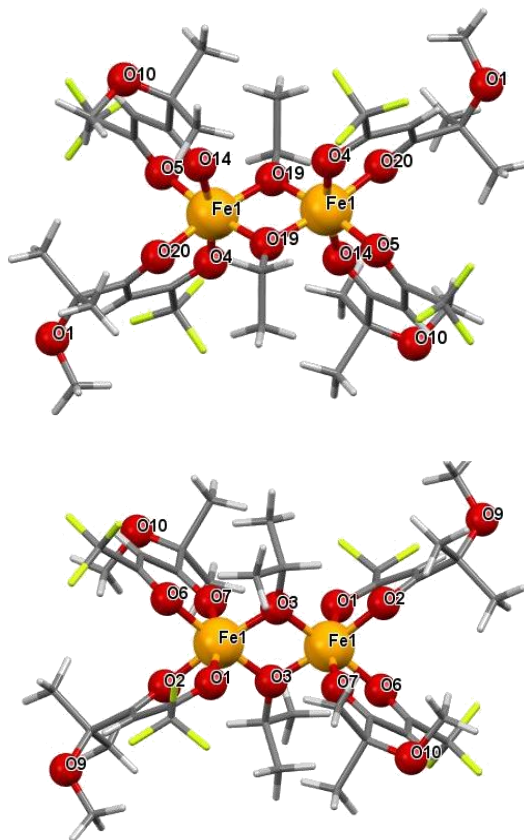


Рис. 19. Структура комплексов типа $[\text{Fe}(\text{L}^3)_2\text{OR}]_2$, R = Et, ^iPr

Избранные длины связей (Å) и углы (°) для $[\text{Fe}(\text{L}^3)_2\text{OR}]_2$, $\text{R} = \text{Et}$ (12), ^iPr (13)

Расстояние			
12 – $[\text{Fe}(\text{L}^3)_2\text{OEt}]_2$		13 – $[\text{Fe}(\text{L}^3)_2\text{O}^i\text{Pr}]_2$	
Fe(1)-O(4)	2.000(3)	Fe(1)-O(1)	2.002(3)
Fe(1)-O(5)	2.003(3)	Fe(1)-O(2)	2.038(3)
Fe(1)-O(14)	2.034(3)	Fe(1)-O(6)	2.006(3)
Fe(1)-O(20)	2.015(3)	Fe(1)-O(7)	2.034(3)
Fe(1)-O(19)*	1.965(3)	Fe(1)-O(3)*	1.969(3)
Fe(1)-O(19)*	1.956(2)	Fe(1)-O(3)*	1.980(2)
Fe(1)...Fe(1)	3.0487(9)	Fe(1)...Fe(1)	3.0482(7)
Угол			
O(4)-Fe(1)-O(20)	85.8(1)	O(6)-Fe(1)-O(7)	85.4(1)
O(5)-Fe(1)-O(14)	85.3(1)	O(2)-Fe(1)-O(1)	85.3(1)
Fe(1)-O(19)-Fe(1)	102.1(1)	Fe(1)-O(3)-Fe(1)	101.0(1)

* – мостиковые связи

С целью идентификации и определения состава газовой фазы было проведено масс-спектрометрическое исследование полученных комплексов. Для комплексов **5** и **7** с нефторированным лигандом L^2 в масс-спектрах не было зарегистрировано пиков, соответствующих биядерным частицам. Из этого можно предположить, что комплексы в газовой фазе мономерны либо димеры разрушаются под электронным ударом. Иная ситуация наблюдается для фторированных комплексов. В масс-спектре **2** – $\text{Mn}(\text{L}^3)_2$ наиболее интенсивным является фрагментарный пик $[\text{Mn}_2(\text{L}^3)_4\text{-CF}_3\text{-C}_4\text{H}_9]^+$, причем интенсивность других Mn-содержащих пиков не превышает 10 %. Для фторированного комплекса **6** – $\text{Ni}(\text{L}^3)_2$, Ni-содержащим пиком с максимальной интенсивностью в масс-спектре является $[\text{Ni}_2(\text{L}^3)_4\text{-2C}_4\text{H}_9]^+$, т. е. фторированные комплексы в газовой фазе состоят из димеров. Масс-спектры **8** – $\text{Zn}(\text{L}^3)_2$ также содержат пики биядерных ионов, однако в отличие от комплексов Ni и Mn, там имеется и ряд интенсивных моноядерных ионов. Можно полагать, что все исследованные комплексы с фторированным метокси-замещенным лигандом имеют димерное строение и в конденсированной фазе. Отметим, что $\text{Cu}(\text{L}^2)_2$ и $\text{Cu}(\text{L}^3)_2$, в кристаллическом состоянии являющиеся координационными полимерами каркасного типа, в газовой фазе по данным масс-спектрометрии являются мономерами [110].

Все синтезированные монометалльные комплексы перечисленных металлов являются летучим, т.е. при нагревании переходят в газовую фазу без разложения, что подтверждено сублимационным тестом и данными комплексного термического анализа в потоке гелия (рис. 20, потеря массы от 100 до 96 %). Полученные β-дикетонаты металлов **1-8** можно пересублимировать в вакууме ($p \sim 10^{-2}$ Торр) при температурах: 135, 160, 120 ($T_{\text{исп.}}$), 130, 130-135, 160, 130 и 120°C, соответственно. Из рисунка видно, что повышенной лету-

чеством обладают комплексы цинка и железа, для которых температура 50 %-ной потери массы (ТГА) примерно на 50 градусов ниже по сравнению с остальными [114]*.

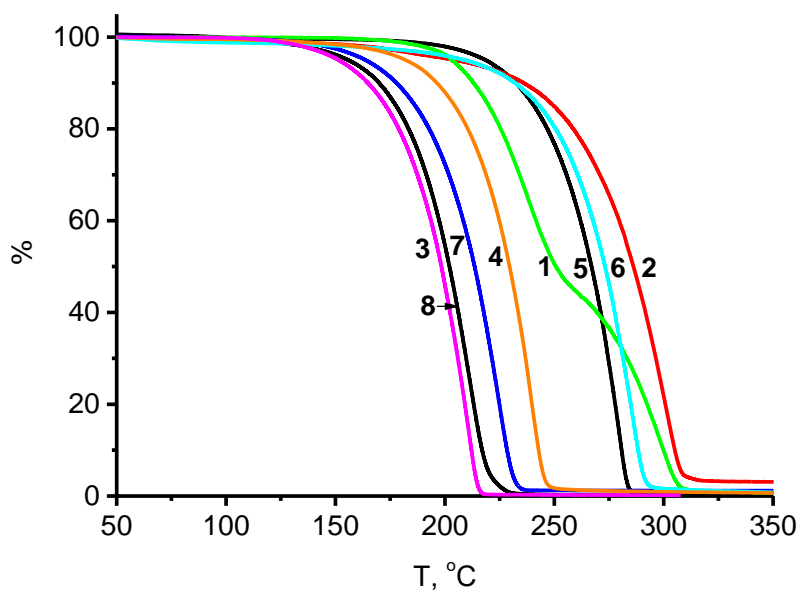


Рис. 20. Результаты ТГ анализа комплексов: 1 – $Mn(L^2)_3$, 2 – $Mn(L^3)_2$, 3 – $Fe(L^3)_3$, 4 – $Co(L^3)_2$, 5 – $Ni(L^2)_2$, 6 – $Ni(L^3)_2$, 7 – $Zn(L^2)_2$, 8 – $Zn(L^3)_2$ (He, 10 °/мин)

Из сравнения результатов ТГА комплексов железа(III) (рис.21) видно, что летучесть алкоколятных производных почти одинаковая, потеря массы составляет ~ 90 %. По данным сублимационного теста комплексы полностью сублимируются при 130°C.

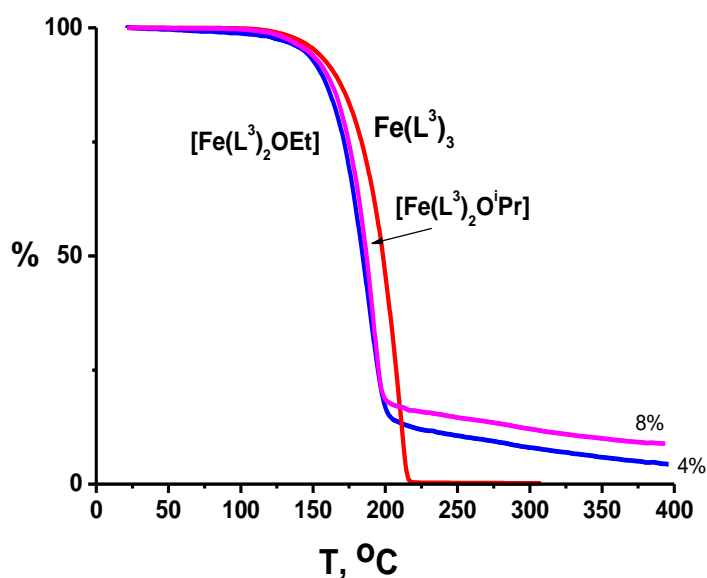


Рис. 21. Результаты ТГ анализа комплексов 3 – $Fe(L^3)_3$ в сравнении с 12 – $[Fe(L^3)_2OEt]_2$ и 13 – $[Fe(L^3)_2O^iPr]_2$ (He, 10 °/мин)

* Данные раздела опубликованы в работах [114]

2.1.2 Комплексы Zr(IV) с метокси-замещенными β -дикетонатными лигандами

Кристаллы **9** – $Zr(L^2)_4$ для РСА выращены из раствора хлороформ-гептан (1:1). Кристаллографические данные приведены в табл.П1. Структура **9** молекулярная, построена из изолированных мономерных комплексов $Zr(L^2)_4$. В структуре имеется две кристаллографически независимые молекулы, их строение с нумерацией атомов приведено на [рис.22](#). Оба комплекса не имеют элементов симметрии и отличаются расположением и ориентацией метокси-групп. В спектрах ЯМР в растворе наблюдается только один набор сигналов, что свидетельствует о такой динамике атомов в молекуле, что некоторые или все атомы обмениваются эквивалентными по симметрии позициями. Сублимацией эти два изомера разделить не удалось. Центральный атом циркония комплекса **9** координирует восемь атомов кислорода четырёх β -дикетонатных лигандов. Координационный полиэдр циркония – квадратная антипризма. Среднее значение длины связей Zr-O равно 2.186 Å.

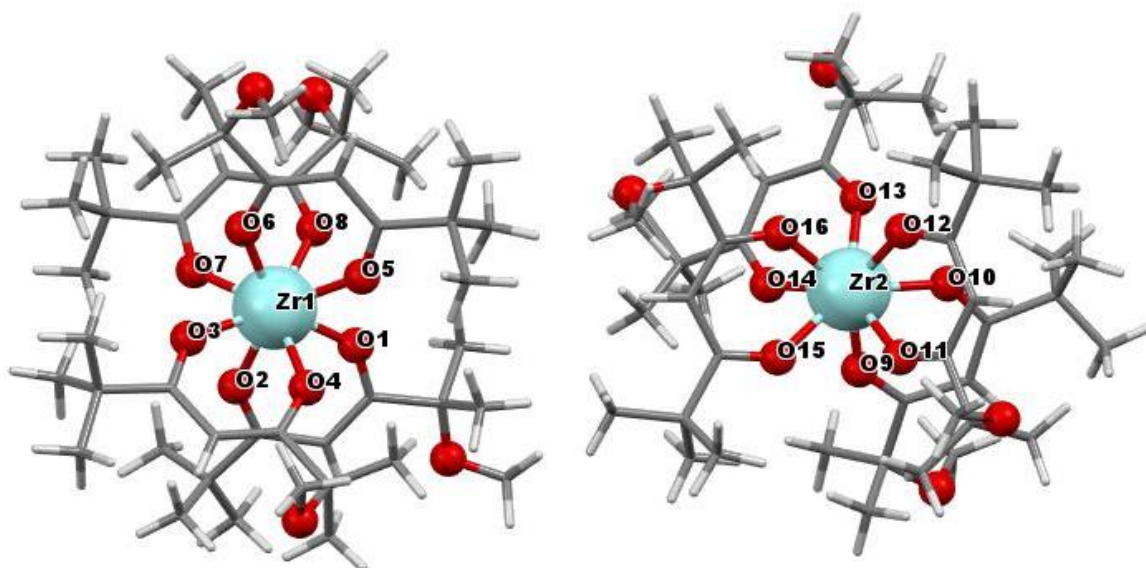


Рис. 22. Структура двух изомеров комплекса **9** – $Zr(L^2)_4$

Значения хелатных валентных углов O-Zr-O лежат в интервале 73.8 – 74.8°. Основные межатомные расстояния и валентные углы приведены в [табл.3](#). β -Дикетонатные лиганды и атом металла образуют четыре хелатных шестичленных металлоцикла, углы перегиба по линии O...O в них меняются от 8.7 до 16.2. Средние значения длин связей O-C и C-C_{Me} со стороны разных заместителей в них составляет 1.274 и 1.54 Å, небольшая разница (0.01) наблюдается для средних значений связей C-C_γ: 1.384 со стороны метокси-группы и 1.394 Å со стороны *трет*-бутильной. В концевых группах -C(CH₃)₃ и -C(CH₃)₂OCH₃ среднее значение расстояний C-C равно 1.49 Å, в метокси-группах средние значения связей C-O и углов C-O-C равны соответственно 1.41 Å и 115.2. Атомы кислорода метокси-групп не образуют каких-либо специфических взаимодействий с атомами соседних молекул. В кристал-

ле мономерные структурные единицы связаны только ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, межмолекулярные контакты Н...Н имеют минимальные оценки ~2.3 Å. Десять расстояний между центрами комплексов Zr...Zr лежат в интервале 9.896 – 13.100 Å.

Т а б л и ц а 3

Выбранные длины связей (Å) и углы (°) для 9 – Zr(L²)₄

Расстояние				Угол	
Zr(1)-O(1)	2.165(2)	Zr(2)-O(9)	2.177(3)	O(1)-Zr(1)-O(2)	73.98(10)
Zr(1)-O(2)	2.199(3)	Zr(2)-O(10)	2.196(3)	O(4)-Zr(1)-O(3)	74.63(9)
Zr(1)-O(3)	2.203(2)	Zr(2)-O(11)	2.179(2)	O(6)-Zr(1)-O(5)	74.64(9)
Zr(1)-O(4)	2.183(2)	Zr(2)-O(12)	2.201(3)	O(7)-Zr(1)-O(8)	72.84(10)
Zr(1)-O(5)	2.205(2)	Zr(2)-O(13)	2.170(4)	O(9)-Zr(2)-O(10)	73.81(11)
Zr(1)-O(6)	2.171(3)	Zr(2)-O(14)	2.205(2)	O(11)-Zr(2)-O(12)	74.77(9)
Zr(1)-O(7)	2.166(2)	Zr(2)-O(15)	2.190(2)	O(13)-Zr(2)-O(14)	74.30(9)
Zr(1)-O(8)	2.213(2)	Zr(2)-O(16)	2.168(3)	O(16)-Zr(2)-O(15)	74.51(9)

Кристаллы **10** – Zr(L³)₄ для РСА выращены из раствора в хлороформе. Кристаллографические данные приведены в табл.П1. Структура **10** молекулярная (рис.23). Атом циркония в комплексе координирует восемь атомов кислорода четырех лигандов L³. КЧ(Zr) = 8 и координационный полиэдр центрального атома – квадратная антипризма. Комплекс **10** имеет только один тип молекул в упаковке и более короткие расстояния Zr...Zr 9.365 Å, чем в комплексе **9** (9.896 – 13.100 Å). Выбранные межатомные расстояния комплекса **10** даны в табл. 4. В кристалле наблюдаются только ван-дер-ваальсовы взаимодействия между молекулами.

Т а б л и ц а 4

Выбранные длины связей (Å) и углы (°) для 10 – Zr(L³)₄

Расстояние				Угол	
Zr(1)-O(1)	2.194(3)	Zr(1)-O(3)	2.166(3)	O(1)-Zr(1)-O(2)	74
Zr(1)-O(2)	2.164(2)	Zr(1)-O(4)	2.185(2)	O(3)-Zr(1)-O(4)	74.4
Zr...Zr	9.365				

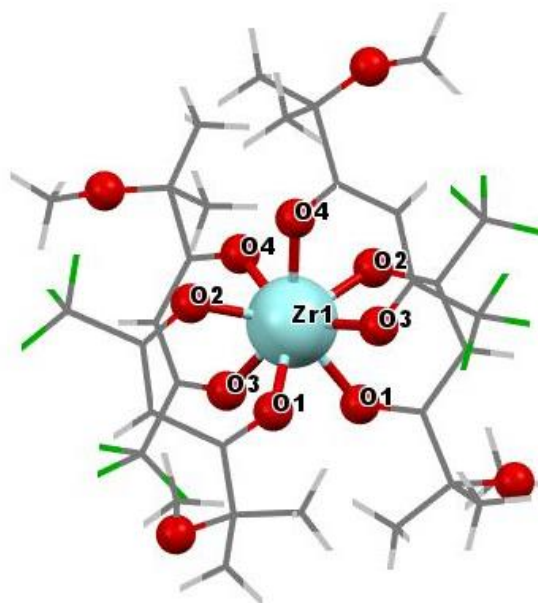


Рис. 23. Структура комплекса **10** – $Zr(L^3)_4$

Масс-спектрометрическое исследование комплексов **9** – $Zr(L^2)_4$ и **10** – $Zr(L^3)_4$ показало наличие наиболее интенсивного пика $[Zr(L^2)_3]^+$ и $[Zr(L^3)_3]^+$, соответственно, образующегося в результате отщепления одного лиганда от исходного комплекса под электронным ударом. Фрагментация протекает по пути последовательного отщепления лигандов и концевых заместителей (с предпочтительным отщеплением заместителя с метокси-группой). Пики с максимальным значением m/z не превышают значений m/z для молекулярного иона. Таким образом, рассматриваемые комплексы в газовой фазе мономерны.

Полученные комплексы циркония демонстрируют термическую устойчивость в конденсированной фазе и практически полностью улетучиваются при нагревании в токе инертного газа (He) (рис.24). Сравнение синтезированных метокси-замещенных комплексов с $Zr(dpm)_4$ показывает, что для асимметричного тетракис-замещенного комплекса **9** – $Zr(L^2)_4$ понижение симметрии хотя и приводит к разупорядочению структуры в кристалле, но комплекс **9** является менее летучим (по данным ТГА), чем $Zr(dpm)_4$.

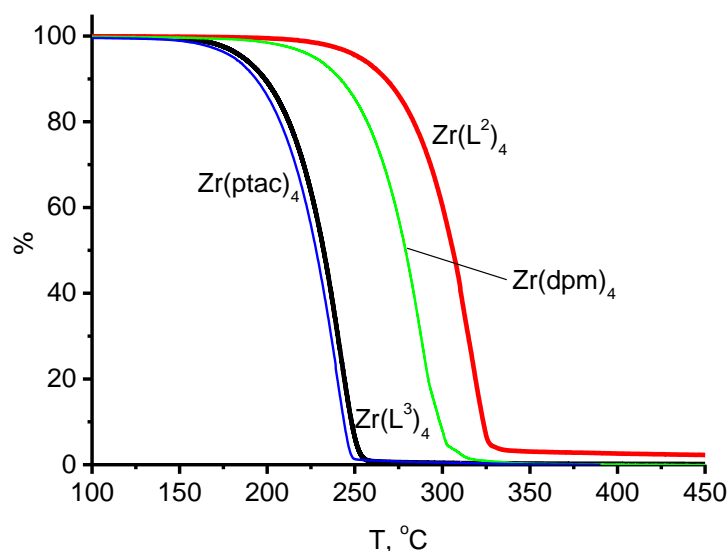


Рис. 24. Кривые ТГ комплексов **9** – $Zr(L^2)_4$ в сравнении с **10** – $Zr(L^3)_4$, $Zr(ptac)_4$ и $Zr(dpm)_4$ (He, 10 %/мин)

Таким образом, можно сказать, что наличие терминальных метокси-групп в лиганде отрицательно сказывается на летучести циркониевого комплекса. Вероятно, это происходит по причине увеличения сил притяжения между молекулами в кристалле из-за увеличения поляризуемости молекулы комплекса. На примере **10** показано, что происходит со свойствами комплекса циркония при дополнительном введении фторсодержащих заместителей. По данным сублимационного теста и ТГА фторсодержащий комплекс **10** более летучий по сравнению с $Zr(L^2)_4$ и $Zr(dpm)_4$, температура сублимации при пониженном давлении ($p = 10^{-2}$ Торр) составила 140, 200 и 180°C, соответственно. А при сравнении данных для **10** и $Zr(ptac)_4$, различающихся только наличием метокси-групп, видно, что летучесть их близка. При этом очевидна определяющая роль фторсодержащих заместителей. Сравнение данных ТГА приведено на [рис.24](#).

Масс-спектрометрическое исследование показало, что термолиз паров **9** начинается при $T \sim 270^\circ\text{C}$ максимальная степень разложения достигается при $T > 410^\circ\text{C}$ ([рис.25](#)). Фторированный комплекс **10** менее устойчивый, чем нефторированный, термолиз паров начинается при $T > 250^\circ\text{C}$, максимальная степень разложения достигается при $T > 310^\circ\text{C}$ ([рис.26](#)). Присутствие кислорода не оказывает значительного влияния на температуру начала термолиза комплексов. Среди первичных газообразных продуктов термолиза наблюдаются как молекулярные, так и радикальные. Для обоих метокси-замещенных β -дикетонатов комплексов характерно отщепление бескислородного конечного заместителя, образование в качестве газообразного продукта термолиза частицы, представленной в масс-спектре пиком $[L-OCH_3]^+$, и выделение метанола в качестве продукта реакции. В присутствии кислорода в газовую фазу выделяются в значительном

количестве продукты глубокого окисления органического лиганда: CO, CO₂ и H₂O [115, 116]*. Таким образом, термическая устойчивость паров комплексов циркония изменяется в ряду $Zr(dpm)_4 > \mathbf{9} - Zr(L^2)_4 > \mathbf{10} - Zr(L^3)_4$.

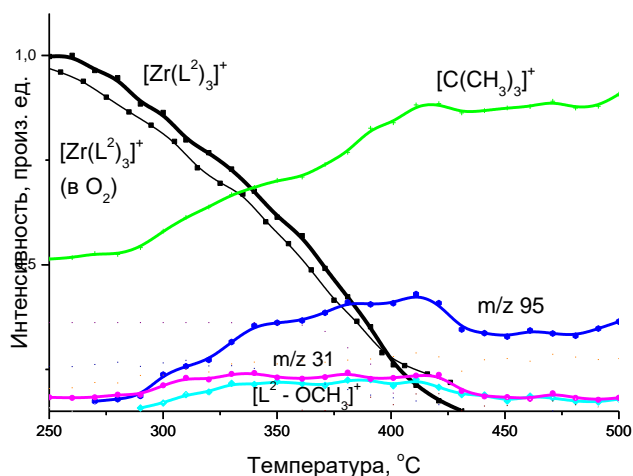


Рис. 25. Температурные зависимости состава газовой фазы, полученные при нагревании паров $\mathbf{9} - Zr(L^2)_4$, исходное соединение представлено пиком $[Zr(L^2)_3]^+$. Для сравнения представлена зависимость для $[Zr(L^2)_3]^+$ при термоллизе $\mathbf{9} - Zr(L^2)_4$ в присутствии кислорода

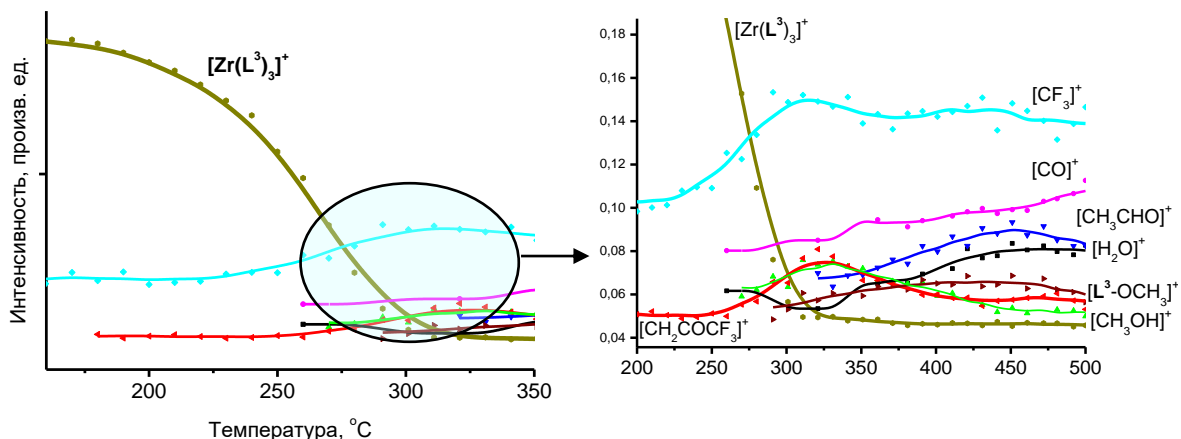


Рис. 26. Температурные зависимости состава газовой фазы, полученные при нагревании паров $\mathbf{10} - Zr(L^3)_4$, исходное соединение представлено наиболее интенсивным пиком $[Zr(L^3)_3]^+$

2.1.3. Комплекс Pb(II) с фторированным метокси-замещенным β -дикетонатным лигандом

Новый комплекс свинца $\mathbf{11} - Pb(L^3)_2$ получен двумя способами: в водно-спиртовой и в органической средах. Низкий выход в водно-спиртовой среде мы объясняем неустойчивостью лиганда в этих условиях, то есть лиганд претерпевает гидролиз в присутствии

*Данные раздела опубликованы в работах [115, 116]

щелочи. Подходящие кристаллы **11** для РСА были получены вакуумной сублимацией. Кристаллографические данные приведены в табл.П1. Структура **11** молекулярная. Атом свинца координирован четырьмя атомами кислорода двух бидентатных β -дикетонатных лигандов, находящихся в *цис*-положении (рис.27). Молекула комплекса имеет непланарное строение, 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 O-Pb-O_{cp} равен 75.1° , угол перегиба металлоциклов по линии O...O в лигандах достигает 22.9° . В метокси-группах расстояние O-C_{cp} равно 1.413 Å, углы на атомах кислорода C-O-C – 115.8 и 108.1° . Средняя длина связи C-F в CF₃-группах составляет 1.31 Å. Молекулы *цис*-PbL₂ объединены в димерные ассоциаты за счет двух мостиковых связей Pb-O(3) (2.94 Å) между соседними молекулами, рис.28. Таким образом, координация атома Pb в димере дополняется до (4+2) и расстояние Pb...Pb составляет 4.112 Å (табл.5). Между соседними димерами в кристалле образуются по 4 мостиковые связи Pb-O(20) в centrosymmetricной позиции, с участием метокси-групп по две с каждого димера (рис.28). В результате чего димеры упакованы в ячеистые слои вдоль плоскости (101), образуя каркасную структуру с расстоянием Pb...O 2.935 Å. В кристалле каждый димер окружен шестью аналогичными димерами. Вторая метокси-группа с атомом кислорода O(10) не участвует в дополнительной координации и остается в структуре свободной. В итоге реализуется координация атома Pb шестью атомами кислорода – PbO₆. Расстояние от свинца до ближайших атомов фтора соседней молекулы составляет 3.307 и 3.474 Å.

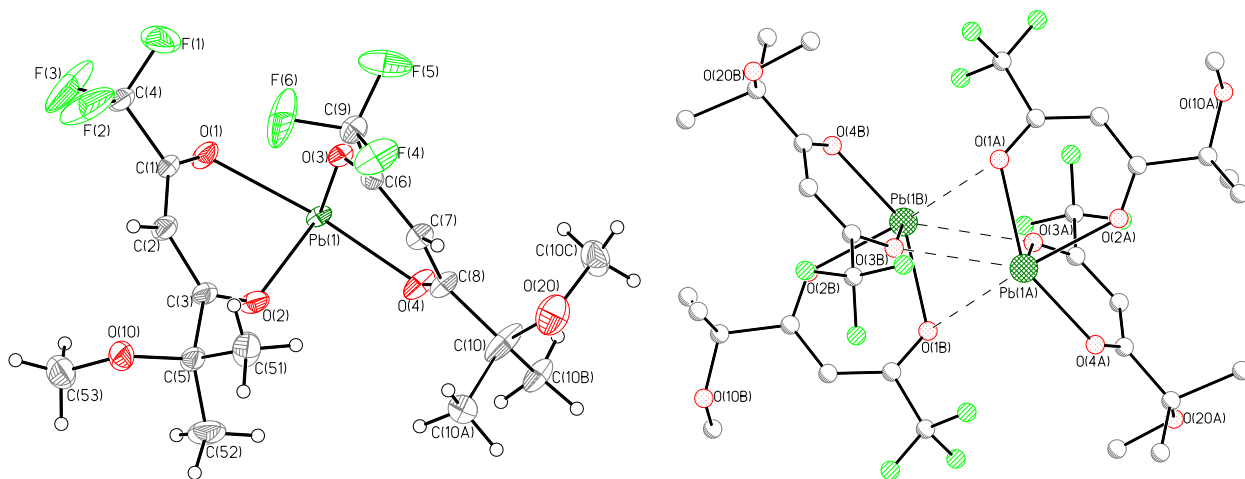


Рис. 27. Молекулярная структура **11** – *цис*-Pb(L³)₂ и димер [*цис*- Pb(L³)₂]₂

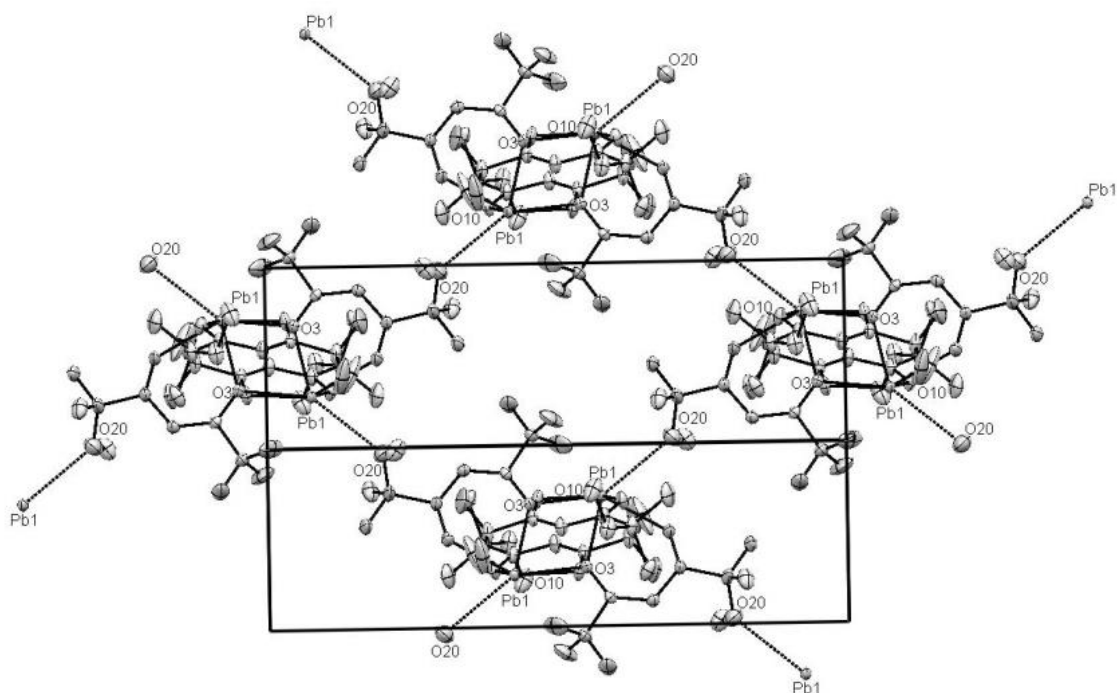


Рис. 28. Фрагмент кристаллической структуры **11** – $\text{Pb}(\text{L}^3)_2$ вид вдоль направления 101

Т а б л и ц а 5

Выбранные длины связей (Å) и углы (°) для **11 – *цис*- $\text{Pb}(\text{L}^3)_2$**

Расстояние				Угол	
Pb(1)-O(1)	2.401(2)	Pb(1)-O(4)	2.435(2)	O(3)-Pb(1)-O(2)	85.55(9)
Pb(1)-O(2)	2.331(2)	Pb(1A)-O(3B)*	2.94	O(1)-Pb(1)-O(4)	140.76(8)
Pb(1)-O(3)	2.328(2)	Pb(1A)-O(1B)*	3.8		
Pb...Pb	4.112 Å				

* – мостиковые связи

Следует отметить, что комплекс сохраняет димерное строение и при переходе в газовую фазу. Это подтверждается данными масс-спектрометрии: пик в масс-спектре с наибольшим соотношением m/z соответствует двухъядерному иону $[\text{Pb}_2(\text{L}^3)_3]^+$, кроме того, в масс-спектре присутствуют биядерные фрагментарные ионы, в частности, $[(\text{L}^3)_2\text{Pb}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]^+$. Заметим, что по литературным данным для других *бис*- β -дикетонатов свинца олигомерные ионы в масс-спектре не регистрировались.

Полученный комплекс можно полностью пересублимировать в вакууме ($p \sim 10^{-2}$ Торр) при температуре $T_{\text{субл.}} = 130^\circ\text{C}$ с сохранением состава и структуры.

На [рис.29](#) сравниваются ТГА родственных комплексов меди и свинца. $\text{Cu}(\text{L}^2)_2$ и $\text{Cu}(\text{L}^3)_2$ сублимируются без остатка, причем комплекс с фторированным лигандом наибо-

лее летучий, а комплекс свинца(II) сублимируется с частичным разложением (16 % нелетучего остатка). РФА анализ остатка показал, что это PbF_2 [117]*.

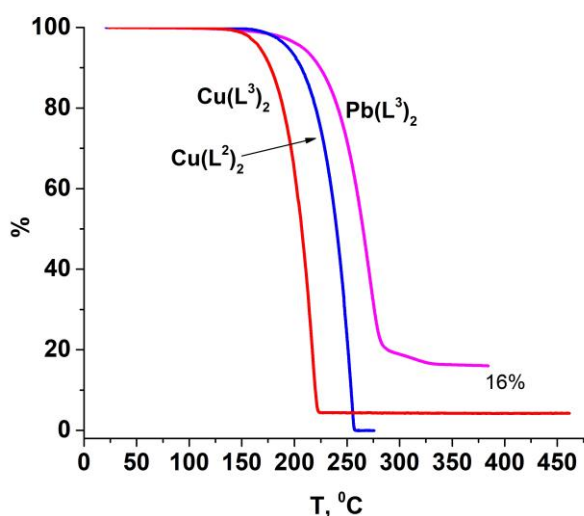


Рис. 29. Кривые ТГ комплексов **11** – $Pb(L^3)_2$ в сравнении с $Cu(L^2)_2$ и $Cu(L^3)_2$ (He, 10 °/мин)

Таким образом, получен ряд новых комплексов металлов с метокси-замещенными лигандами. Установлено, что все полученные соединения являются летучими и их можно пересублимировать в вакууме без разложения. Комплексы переходных металлов и свинца являются координационно ненасыщенными и поэтому образуют димеры и полимеры в твердой фазе за счет мостиковых связей с участием атомов кислорода метокси-групп. С другой стороны в их структуре имеются и свободные метокси-группы. Все эти факторы являются хорошей базой для дизайна новых гетерометаллических комплексов на основе полученных соединений.

2.1.4. Магнитные свойства новых β-дикетонатов переходных металлов

Полученные комплексы содержат переходные металлы, поэтому было интересно изучить их магнитные свойства. Основные результаты магнитометрических измерений полученные методом Фарадея приведены в табл.6. Линейный характер зависимости величины обратной магнитной восприимчивости $1/\chi$ от температуры позволил провести аппроксимацию полученных экспериментальных данных по закону Кюри-Вейса ($\chi = C/(T-\theta) + \chi_d$, где $C = N_A \mu_B^2 \mu_{эфф}^2 / 3k_B$ – постоянная Кюри, $\theta = -\mu_{эфф}^2 / 3k_B \sum z_i J_i$ – постоянная Вейса, N_A – число Авогадро, μ_B – магнетон Бора, $\mu_{эфф}$ – эффективный магнитный момент, χ_d – диамагнитный вклад в магнитную восприимчивость, z_i – координационное число для i-

*Данные раздела опубликованы в работе [117]

го парамагнитного центра, J_i – интеграл обменного взаимодействия i -го парамагнитного центра [118]. Асимптотические значения эффективных магнитных моментов для комплекса никеля хорошо согласуются с теоретическим значением $2.83 \mu_B$ для Ni^{2+} . Смена координационного окружения атома никеля с L^2 на L^3 сопровождается увеличением эффективного магнитного момента $\mu_{эфф}$. Данное увеличение может быть интерпретировано как снижение электронной плотности на атомах никеля в случае фторированного лиганда. Вместе с тем, для второй половины ряда 3d-металлов может наблюдаться ненулевой орбитальный вклад в эффективный магнитный момент. Соответствующий вклад существенно зависит от характера локального окружения атома (координационное число, симметрия, тип лиганда влияют на параметры поля лиганда, подавляющего орбитальную составляющую эффективного магнитного момента [117, 119]. В этой связи можно предположить, что увеличение эффективного магнитного момента может объясняться также частичным «размораживанием» орбитальной составляющей эффективного магнитного момента Ni^{2+} при смене лиганда с L^2 на L^3 . Для комплекса **1** – $Mn(L^2)_3$ величина эффективного момента соответствует Mn^{3+} ($4.9 \mu_B$), для комплекса **2** – $Mn(L^3)_2 - Mn^{2+}$ ($5.9 \mu_B$). Переход от комплексов с лигандом L^2 к L^3 сопровождается сменой знака константы Вейса θ с положительного на отрицательный, что соответствует смене типа взаимодействий с ферромагнитного на антиферромагнитный. Соответствующий эффект может обуславливаться «оттягиванием» электронной плотности от атомов кислорода в окружении парамагнитных центров к атомам фтора опосредованно через общие молекулярные орбитали. Данное предположение может быть проверено в дальнейшем с помощью квантово-химических расчетов либо на основании измерения химических сдвигов основных фотоэлектронных линий. С другой стороны, ситуацию можно было бы прояснить, если бы удалось установить структуру фторсодержащих комплексов. Экспериментальные данные для продукта, полученного сокристаллизацией **2** и **6** – $Ni(L^3)_2$ в эквимольном соотношении, с учетом оцененных погрешностей очень близки к данным, полученным пересчетом параметров по аддитивной схеме для модельной системы $0.5Mn(L^3)_2 + 0.5Ni(L^3)_2$. Поэтому можно предположить, что в данной системе не образуется гетеробиядерного гомолигандного комплекса типа $[MnNi(L^3)_4]$, а образуется твердый раствор из гомометаллических димеров. По-видимому, образование гетеробиметаллического комплекса не происходит по причине высокой устойчивости исходных биядерных комплексов с фторированными лигандами в растворе. Магнитные свойства влияют на ЯМР сигнал комплексов в растворе. Так 1H ЯМР спектры **2**, **6**, **1** содержат бесформенные уширенные пики, которые трудно идентифицировать, для **5** – $Ni(L^2)_2$ наблюдаются широкие пики протонов лиганда, кото-

рые можно проинтегрировать в соответствии с составом комплекса. Для диамагнитных комплексов Zn(II) наблюдаются нормальные спектры ^1H ЯМР [114].

Т а б л и ц а 6

Результаты магнитометрических измерений методом Фарадея

Образец	$\chi_d \cdot 10^6$, см ³ /моль	C , см ³ ·К/моль	θ , К	$\mu_{эфф}$, μ_B	n_e
1 – Mn(L ²) ₃	-121.3	2.78(3)	+6(3)	4.71(3)	3.82(3)
2 – Mn(L ³) ₂	-153.6	4.20(2)	-7(2)	5.80(2)	4.89(2)
3 – Co(L ³) ₂	-151.6	2.85(3)	-16(3)	4.77(4)	3.87(4)
5 – Ni(L ²) ₂	-96.2	1.00(1)	+9(2)	2.83(2)	2.00(2)
6 – Ni(L ³) ₂	-151.6	1.17(1)	-4(2)	3.06(2)	2.22(2)
Mn(L ³) ₂ /Ni(L ³) ₂	-152.3	2.74(3)	-6(2)	4.68(4)	3.79(4)
0.5Mn(L ³) ₂ + 0.5Ni(L ³) ₂ модельная система		2.68(4)	-6(3)	4.63(5)	3.74(5)

2.2. Получение гетерометаллических комплексов с метокси-замещенными β -дикетонатами металлов

Методом сокристаллизации получены гетерометаллические комплексы, содержащие пары металлов Cu-Pd, M-Pb (M = Co, Ni, Cu), Cu-Ln. Получение и исследование гетерометаллических комплексов проводили по схеме, представленной на [рис.61](#). Навески соответствующих монометаллических β -дикетонатов, взятые в соотношении 1:1, растворяли в некоординирующих органических растворителях (толуол, гептан, хлороформ). Первоначальное 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 описанные в разделах **2.1.1** и **2.1.3** новые комплексы с метокси-замещенными β -дикетонатами, а также β -дикетонаты металлов, структура и свойства которых известны.

2.2.1. Получение новых гетерометаллических комплексов в системе Cu-Pd

Ранее был получен гетерометаллический комплекс [Pd(L²)₂Cu(L²)₂], содержащий метокси-замещенный β -дикетонатный лиганд, и исследован как прекурсор для газофазного осаждения медно-палладиевых пленок [110]. В связи с практической важностью мы поставили задачу повышения летучести биметаллического прекурсора. Для ее решения мы использовали фторсодержащие комплексы. При исследовании систем Pd(L)₂ + Cu(L³)₂ было установлено, что Cu(L³)₂ и Pd(L²)₂, Cu(L³)₂ и Pd(L³)₂ не сокристаллизуются.

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 [120]*. Это показывает, что фторсодержащие комплексы Pd – плохие доноры для комплексообразования. Следовательно, нужно использовать в качестве второго компонента более сильный акцептор, для этого был выбран гексафторацетилацетонат меди(II). В результате был получен гетерокомплекс состава $[\text{Pd}(\text{L}^3)_2\text{Cu}(\text{hfac})_2]$ (**14**). Структура нового гетерокомплекса показана на [рис.30](#).

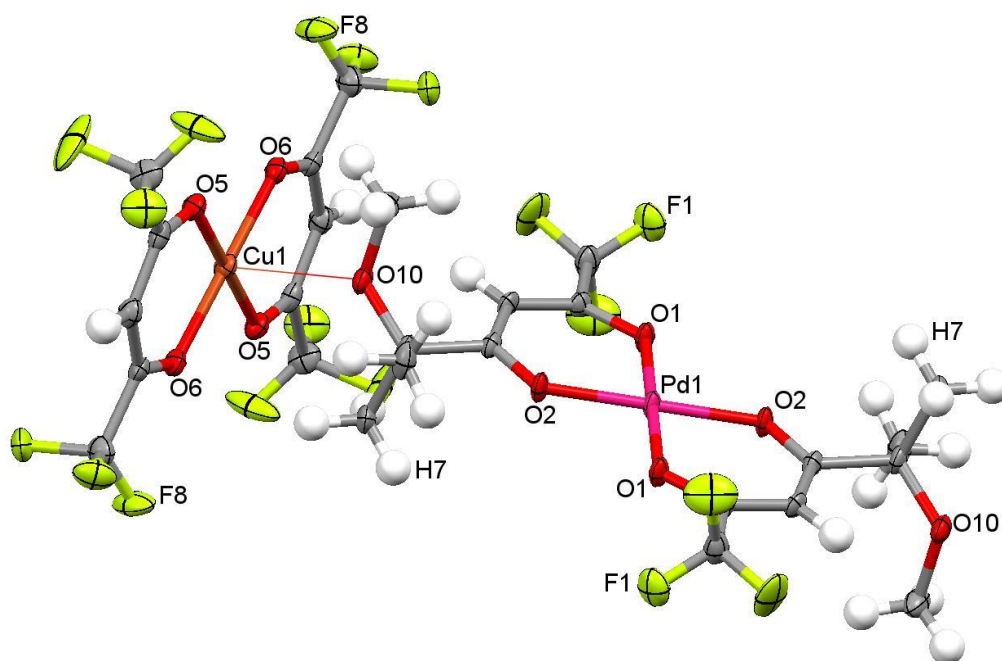


Рис. 30. Фрагмент структуры **14** – $[\text{Pd}(\text{L}^3)_2\text{Cu}(\text{hfac})_2]$

Основной структурный мотив в данном соединении – цепочки чередующихся молекул с мостиковыми связями между атомами меди и кислорода метокси-групп комплекса палладия. Мостиковая связь Cu-O длиннее, чем хелатные связи медь-кислород ($\sim 1.9 \text{ \AA}$), но короче, чем подобная мостиковая связь в $[\text{Pd}(\text{L}^2)_2\text{Cu}(\text{L}^2)_2]$, [табл.7](#). При сокристаллизации образуется только фаза гетерокомплекса **14**, который сублимируется при более низкой температуре $90\text{-}100^\circ\text{C}$, чем $[\text{Pd}(\text{L}^2)_2\text{Cu}(\text{L}^2)_2]$ (140°C). Данные ТГА также подтверждают, что новый комплекс более летучий ([рис.31](#)).

*Данные раздела опубликованы в работе [120]

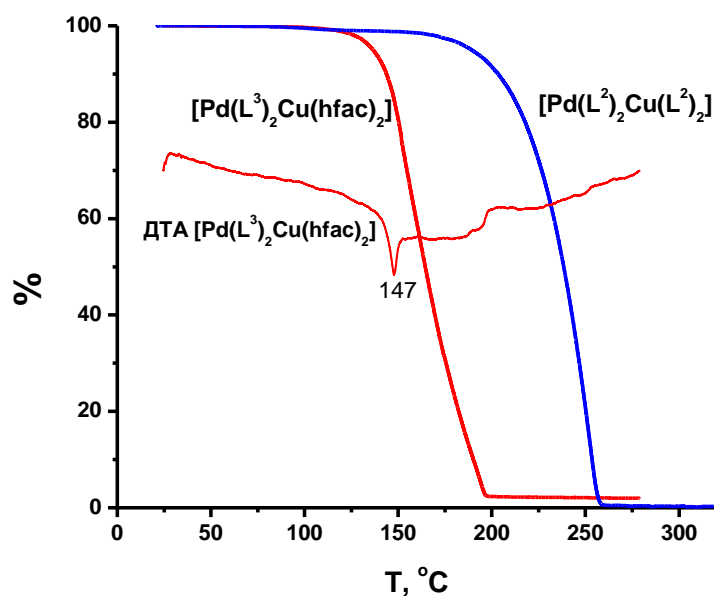


Рис. 31. Кривые ТГ комплексов **14** – $[\text{Pd}(\text{L}^3)_2\text{Cu}(\text{hfac})_2]$ в сравнении с $[\text{Pd}(\text{L}^2)_2\text{Cu}(\text{L}^2)_2]$ (He, 10 °/мин)

Т а б л и ц а 7

Выбранные длины связей (Å) и углы (°) для **14 – $[\text{Pd}(\text{L}^3)_2\text{Cu}(\text{hfac})_2]$**

Расстояние				Угол	
Pd(1)-O(1)	1.977(3)	Cu(1)-O(6)	1.930(3)	O(1)-Pd(1)-O(2)	94.54(11)
Pd(1)-O(2)	1.985(2)	Cu(1)-O(5)	1.936(3)	O(6)-Cu(1)-O(5)	92.19(13)
		Cu(1)-O(10)*	2.66		

* – мостиковые связи

В масс-спектре соединения не зарегистрировано гетерометаллических пиков, что может быть связано с неустойчивостью гетерокомплекса в условиях ионизации (энергия ионизирующих электронов 70 эВ). Масс-спектр характеризуется набором Cu и Pd-содержащих пиков, включая пики металлов. Масс-спектрометрическое исследование температурной зависимости состава газовой фазы (рис.32) при программируемом нагревании паров этого соединения показало, что термораспад начинается при $T \sim 250^\circ\text{C}$, на это указывает падение интенсивности металл-содержащих пиков в масс-спектре, относящихся к исходному соединению, и рост интенсивности пиков, соответствующих газообразным продуктам. Максимальная степень разложения достигается при $T > 320^\circ\text{C}$, основные продукты разложения CF_3 , CF_3COCHCO , $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$, $\text{CHCO}/\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$. Такой состав газообразных продуктов позволяет предполагать, что гетерогенный термолиз паров соединения протекает с разрывом всех связей М-О и образованием металлов в качестве основных твердых продуктов. Проведенные эксперименты по химическому осаждению из газовой фазы с использованием этого прекурсора подтвердили это предположение (раздел 2.3.1).

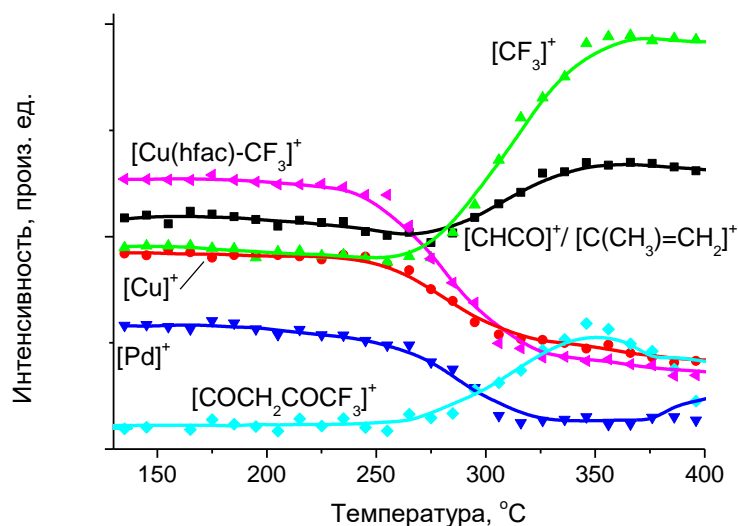


Рис. 32. Температурные зависимости интенсивности выбранных пиков масс-спектра, характеризующих состав газовой фазы при термоллизе **14** – $[\text{Pd}(\text{L}^3)_2\text{Cu}(\text{hfac})_2]$

Методом потока (переноса) в атмосфере Не и квазиравновесных условиях определены температурные зависимости давления насыщенного пара и термодинамические характеристики процесса парообразования гетеробиметаллического комплекса **14** (табл.8). На рис.33 сравниваются температурные зависимости для нового фторсодержащего комплекса и для $[\text{Pd}(\text{L}^2)_2\text{Cu}(\text{L}^2)_2]$. Таким образом, данные термического анализа и тензиметрии показывают, что использование фторсодержащих лигандов позволяет существенно увеличить летучесть гетерометаллического комплекса и поставленная задача успешно решена [121].

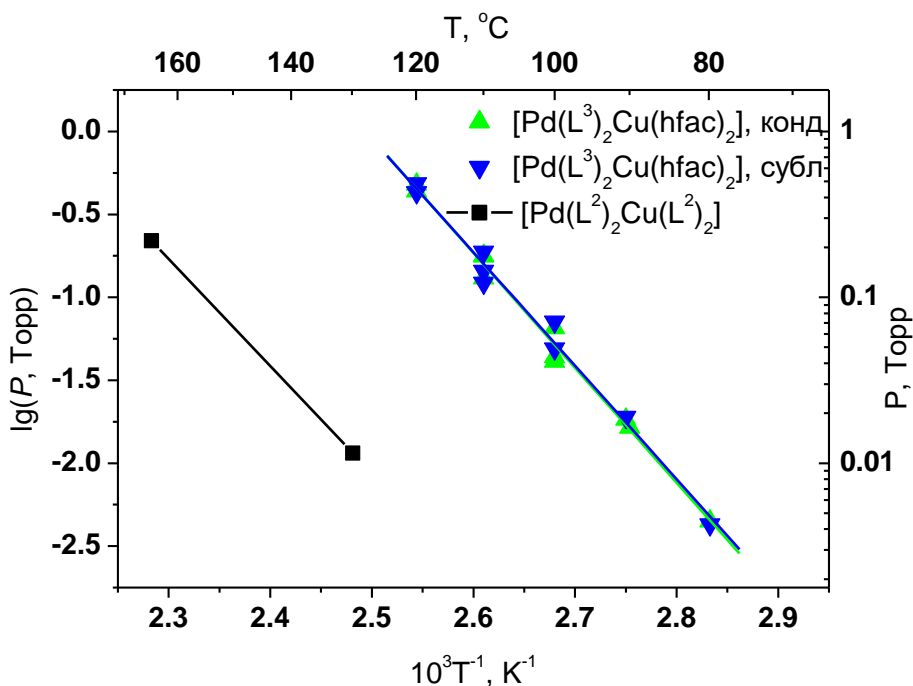


Рис. 33. Давление пара для **14** – $[\text{Pd}(\text{L}^3)_2\text{Cu}(\text{hfac})_2]$ и $[\text{Pd}(\text{L}^2)_2\text{Cu}(\text{L}^2)_2]$

Температурные зависимости давления насыщенного пара и термодинамические характеристики сублимации нового комплекса 14 – [Pd(L³)₂Cu(hfac)₂]

Процесс	Число точек	$\ln p/p^0 = A - B/T$		$\Delta H(T^*)$	$\Delta S^{\circ}(T^*)$	Темп. интервал, К
		A	B	кДж/моль	Дж/моль·К	
Субл.	11	33.07	15922	132 ± 5	275 ± 12	353 - 393

* – средняя температура исследованного интервала.

2.2.2. Комбинаторное исследование сокристаллизации метокси-замещенных комплексов

Получение гетерокомплексов с новыми метокси-дикетонатами металлов мы начали с сокристаллизации полученных комплексов между собой. Исследовано 33 комбинации. Для большинства систем, образовались вязкие некристаллические продукты, сублимированные образцы – стеклообразные продукты (табл.9).

Результаты комбинаторного исследования сокристаллизации в системах с метокси-замещенными β-дикетонатами

	Cu(L ²) ₂	Cu(L ³) ₂	5 – Ni(L ²) ₂	6 – Ni(L ³) ₂	2 – Mn(L ³) ₂	7 – Zn(L ²) ₂	8 – Zn(L ³) ₂
Cu(L ²) ₂		+	-	обмен	обмен	-	обмен
Cu(L ³) ₂	+		-	-	-	-	-
5 – Ni(L ²) ₂	-	-			стекло	+	стекло
6 – Ni(L ³) ₂	обмен	-			стекло	стекло	стекло
2 – Mn(L ³) ₂	обмен	-	стекло	стекло		стекло	стекло
7 – Zn(L ²) ₂	-	-	+	стекло	стекло		
8 – Zn(L ³) ₂	обмен	-	стекло	стекло	стекло		
Pb(L ²) ₂	-	-	стекло	стекло	обмен	стекло	стекло
11 – Pb(L ³) ₂	-	-	стекло	стекло	стекло	стекло	стекло

«+» образуется кристаллический продукт; «-» не сокристаллизуются; «стекло» образуется стеклообразное вещество

Кристаллический продукт зеленого цвета был получен только при сокристаллизации в системе Ni(L²)₂ + Zn(L²)₂. Однако при сублимации ($T_{\text{субл}} = 120^{\circ}\text{C}$) получают две перекрывающиеся зоны конденсации: белая (более летучая) и зеленая. Причем насыщенность окраски тоже меняется, увеличиваясь по мере повышения температуры конденсации, т.е. по мере увеличения концентрации Ni(L²)₂. Таким образом, каждый компонент сублимируется отдельно. Данный результат явно показывает образование твердого раствора как при сокристаллизации из раствора, так и при конденсации из газовой фазы. Принимая во внимание, что из металлов 1-го переходного ряда только для Cu(II) известны гетерометаллические комплексы с метокси-замещенными лигандами, комбинаторное исследование было проведено для медно-никелевых систем Ni(L²)₂ + Cu(L²)₂/Cu(L³)₂, Ni(L³)₂ + Cu(L³)₂ и Cu(L²)₂ + Ni(dpm)₂. В результате было установлено, что Ni(L²)₂ с

$\text{Cu}(\text{L}^2)_2$ и $\text{Cu}(\text{L}^3)_2$, $\text{Ni}(\text{L}^3)_2$ с $\text{Cu}(\text{L}^3)_2$ не сокристаллизуются, возможно, по причине наличия у комплекса никеля устойчивых биядерных комплексов в растворе. В таких биядерных комплексах атомы металлов координационно насыщены, также имеются стерические затруднения для увеличения КЧ, поэтому такой комплекс уже не образует молекулярных ассоциатов с другим комплексом металла.

Как уже было отмечено, наличие свободных метокси-групп затрудняет кристаллизацию комплексов, приводя к образованию стеклообразных продуктов. Для уменьшения влияния метокси-групп лигандов, была проверена система $\text{Ni}(\text{L}^2)_2 + \text{Cu}(\text{dpm})_2$, где один из компонентов не содержит метокси-групп. Установлено, что в этом случае и в обратной системе $\text{Ni}(\text{dpm})_2 + \text{Cu}(\text{L}^2)_2$ выкристаллизовывается двухфазная система: зеленая фаза и темно-синяя фаза, которые можно разделить вакуумной сублимацией. Более летучая синяя фаза – это медный комплекс, который может быть либо твердым раствором $\text{Cu}(\text{L}^2)_2 + \text{Cu}(\text{dpm})_2$, либо разнолигандным комплексом $\text{Cu}(\text{L}^2)(\text{dpm})$. Элементный анализ подтвердил брутто-состав, соответствующий двум разным лигандам на один атом меди. Летучесть *транс*- $\text{Cu}(\text{L}^2)_2$ и $\text{Cu}(\text{dpm})_2$ отличается, поэтому в случае нагревания твердого раствора должны наблюдаться две зоны конденсации для каждого из компонентов. Сублимационный тест в градиентной печи показал, что продукт испаряется без остатка и конденсируется в виде одной зоны. Учитывая это, можно считать, что продукт является разнолигандным комплексом $\text{Cu}(\text{L}^2)(\text{dpm})$. В масс-спектрах паров молекулярный ион, соответствующий $\text{Cu}(\text{L}^2)(\text{dpm})$, не был зарегистрирован, однако относительные интенсивности пиков ионов не отвечают наложению масс-спектров $\text{Cu}(\text{L}^2)_2$ и $\text{Cu}(\text{dpm})_2$, которое наблюдалось бы в случае твердого раствора (табл. П2). Это также указывает на то, что получен разнолигандный комплекс $\text{Cu}(\text{L}^2)(\text{dpm})$ (**15**), молекулярный ион которого не устойчив и фрагментирует на осколочные ионы. Рентгеноструктурный анализ показал, что кристаллы изоморфны $\text{Cu}(\text{dpm})_2$, однако данные по структуре не получены из-за сильного разупорядочения. Менее летучая зеленая фаза была перекристаллизована из толуола. По данным РСА кристаллы зеленой фазы образованы димерными молекулами $[\text{Ni}(\text{L}^2)(\text{dpm})]_2$ (**16**). Таким образом, при сокристаллизации в системе $\text{Ni}(\text{dpm})_2 + \text{Cu}(\text{L}^2)_2$ произошла реакция обмена лигандами с образованием разнолигандного биядерного никелевого комплекса **16**, структура которого приведена на [рис.34](#). Кристаллографические данные приведены в табл. П3. Основные расстояния металл-лиганд представлены и сравниваются с $\text{Ni}(\text{L}^2)_2$ в [табл.1](#). Биядерный комплекс **16** – $[\text{Ni}(\text{L}^2)(\text{dpm})]_2$ состоит из двух разнолигандных единиц, связанных мостиковыми связями через атомы кислорода лигандов. Его структура повторяет структуру $\text{Ni}(\text{L}^2)_2$ ([рис.18](#)). Здесь также для Ni(1) КЧ=6 (4 кислорода хелатов + 1 мостиковый кислород хелата и 1 кислород метокси-группы соседнего комплекса), а для Ni(2)

КЧ=5 (нет мостиковой связи с метокси-группой соседнего комплекса). Хелатные связи Ni(2)-O короче, чем у Ni(1), а мостиковые – наоборот. Одна метокси-группа остается свободной.

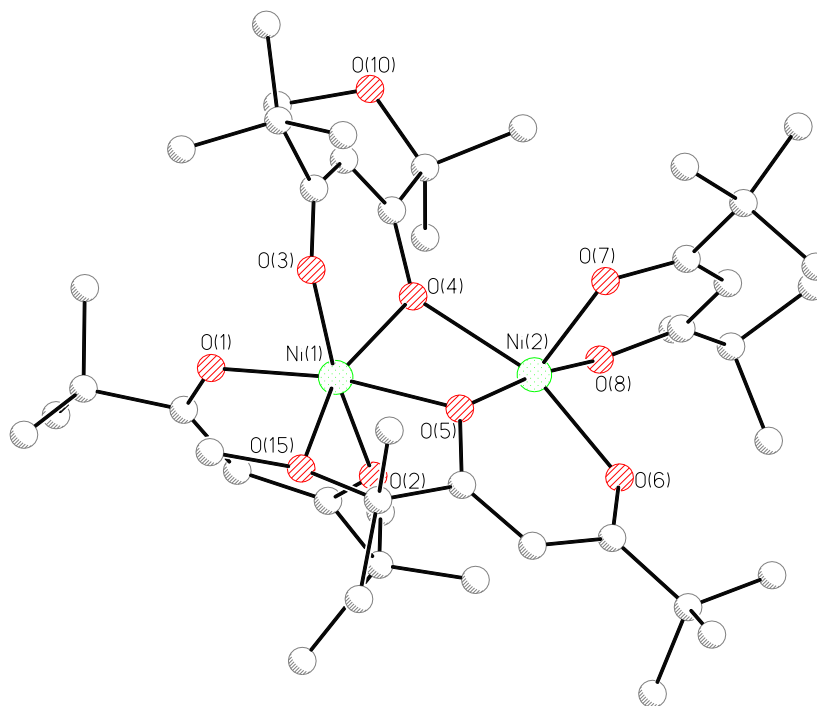


Рис. 34. Структура **16** – $[\text{Ni}(\text{L}^2)(\text{dpm})]_2$

Полученный разнолигандный комплекс **16** является более летучим, чем **5** – $\text{Ni}(\text{L}^2)_2$, количество нелетучего остатка по данным ТГ не превышает 4 % (рис.35). Масс-спектр паров комплекса, зарегистрированный при температуре сублимации 160°C , содержит наряду с $[\text{Ni}(\text{L}^2)(\text{dpm})]^+$ пики ионов $[\text{Ni}(\text{L}^2)_2]^+$ и $[\text{Ni}(\text{dpm})_2]^+$, присутствие которых можно объяснить фрагментацией исходного димерного комплекса под электронным ударом, т.е. их образование не связано с процессом нагревания исходного соединения [114].

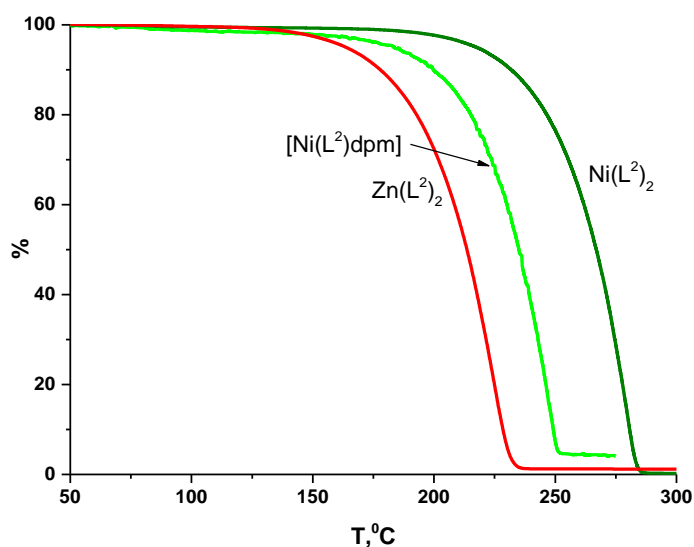


Рис. 35. Сравнение результатов ТГ анализа комплексов **5** – $\text{Ni}(\text{L}^2)_2$, **7** – $\text{Zn}(\text{L}^2)_2$ и **16** – $[\text{Ni}(\text{L}^2)(\text{dpm})]_2$ (He, 10 %/мин)

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

На следующем этапе в качестве второго компонента при сокристаллизации были выбраны гексафторацетилацетонаты металлов. Такой выбор определяется тем, что гексафторацетилацетонаты металлов – это сильные кислоты Льюиса, образующие различные аддукты с донорными лигандами, что может способствовать эффективному образованию гетерометаллических комплексов за счет донорно-акцепторных взаимодействий посредством атомов кислорода комплексов другого металла. Такой подход был успешно реализован в Cu-Pd системе (раздел 2.2.1). В системах: $\text{Ni}(\text{L}^3)_2 + \text{M}(\text{hfac})_2$, $\text{Ni}(\text{L}^2)_2 + \text{M}(\text{hfac})_2$, $\text{Mn}(\text{L}^3)_2 + \text{M}(\text{hfac})_2$, $\text{Zn}(\text{L}^3)_2 + \text{M}(\text{hfac})_2$, $\text{Zn}(\text{L}^2)_2 + \text{M}(\text{hfac})_2$, $\text{Mn}(\text{L}^2)_3 + \text{M}(\text{hfac})_2$, $\text{Zr}(\text{L}^3)_4 + \text{M}(\text{hfac})_2$ ($M = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Pb}$) образуются стеклообразные или вязкие продукты. Здесь просматривается тенденция: если исходный монометалльный комплекс плохо кристаллизуется, то и очень вероятно получить такой же гетерометаллический комплекс. Поэтому было решено инвертировать комбинацию металлов и лигандов. Следуя этой стратегии, и для сравнения мы исследовали продукты, полученные сокристаллизацией гексафторацетилацетонатов переходных металлов Co(II) и Ni(II) с метокси-замещенным β -дикетонатом свинца(II). Для этого отдельно навеску **11** – $\text{Pb}(\text{L}^3)_2$ растворили в толуоле, а соответствующее количество $\text{M}(\text{hfac})_2$ растворили в хлороформе при нагревании. После растворения прилили растворенный свинцовый комплекс к раствору гексафторацетилацетоната переходного металла. По мере испарения растворителя образуются крупные хорошо ограниченные кристаллы гетерокомплекса. В результате сокристаллизации образуется трехъядерный гетерометаллический комплекс $[\text{Pb}(\text{L}^3)_2\text{M}_2(\text{hfac})_4]$, где $M = \text{Co}$ (**17**) или Ni (**18**). По данным РФА комплексы изоструктурные (рис.36). Кристаллическая структура комплексов молекулярная, рис.36. Основные длины связей приведены в табл.10. В молекуле гетерокомплекса атомы металлов соединены через мостиковые связи с помощью атомов кислорода как и хелатных, так и OCH_3 -групп β -дикетонатных лигандов. В комплексе атом свинца, кроме четырех хелатных связей Pb-O, образует две мостиковые связи Pb-O с ближайшими хелатными атомами кислорода hfac-лиганда соседних комплексов. Атомы переходных металлов, кроме четырех хелатных связей, образуют мостиковые связи M-O с ближайшими атомами хелатных кислородов и атомами кислорода OCH_3 -групп комплекса свинца, дополняя координацию до КЧ=6. Расстояние Pb...Co и Pb...Ni составляет 3.506 Å и 3.543 Å, соответственно.

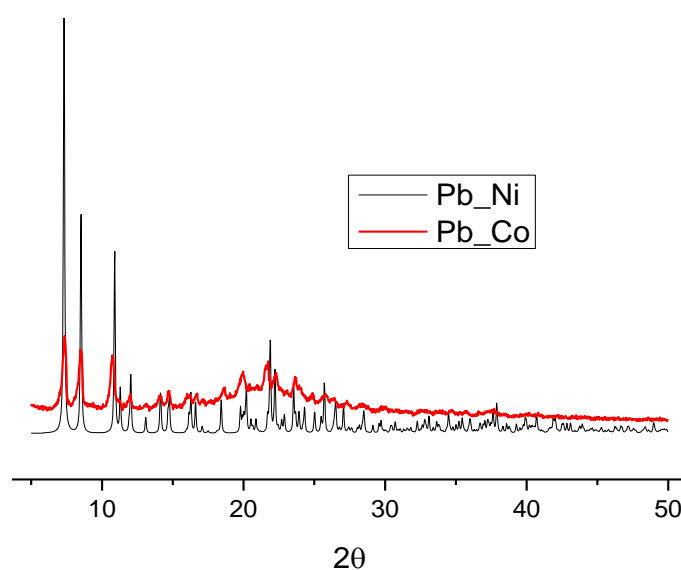
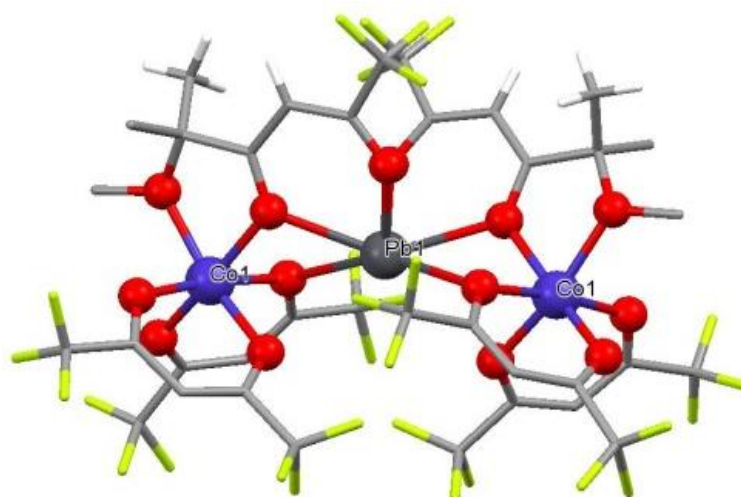


Рис. 36. Структура трехъядерного гетерометаллического комплекса **17** – $[\text{Pb}(\text{L}^3)_2\text{Co}_2(\text{hfac})_4]$ и сравнение дифрактограмм, показывающее изоструктурность гетерометаллических комплексов **17** – $[\text{Pb}(\text{L}^3)_2\text{Co}_2(\text{hfac})_4]$ и **18** – $[\text{Pb}(\text{L}^3)_2\text{Ni}_2(\text{hfac})_4]$

Т а б л и ц а 10

Средние длины связей металл-кислород (Å) и хелатные углы (°) для гетерометаллических комплексов **17 – $[\text{Pb}(\text{L}^3)_2\text{Co}_2(\text{hfac})_4]$ и **18** – $[\text{Pb}(\text{L}^3)_2\text{Ni}_2(\text{hfac})_4]$**

	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

Связи: х – хелатная; хм – хелатно-мостиковая; * – мостиковая

Гетерометаллические комплексы **17** и **18** можно пересублимировать без изменения состава при $T_{\text{субл}} = 150^\circ\text{C}$ и 160°C , соответственно. Данные термического анализа также подтверждают, что комплекс **17** более летучий, чем **18** (рис.37). Судя по количеству

остатка и форме кривых потери массы (0-4 %), эти комплексы имеют довольно высокую устойчивость в конденсированной фазе при нагревании. На [рис.38](#) сравнивается давление насыщенного пара трехъядерного комплекса **17** и двухъядерного **18**, имеющих одинаковый набор лигандов. Данные получены методом потока в атмосфере He в квазиравновесных условиях. Термодинамические параметры парообразования, рассчитанные на основе проведенных измерений температурной зависимости давления насыщенного пара, представлены в [табл.11](#). Из сравнения видно, что в исследуемом интервале температур гетерометаллический комплекс **14** – $[\text{Pd}(\text{L}^3)_2\text{Cu}(\text{hfac})_2]$ имеет большие значения давления пара, чем **17**. Видимо это связано с увеличением молекулярной массы трехъядерного комплекса **17**, несмотря на то, что **14** имеет полимерную структуру, а **17** дискретную.

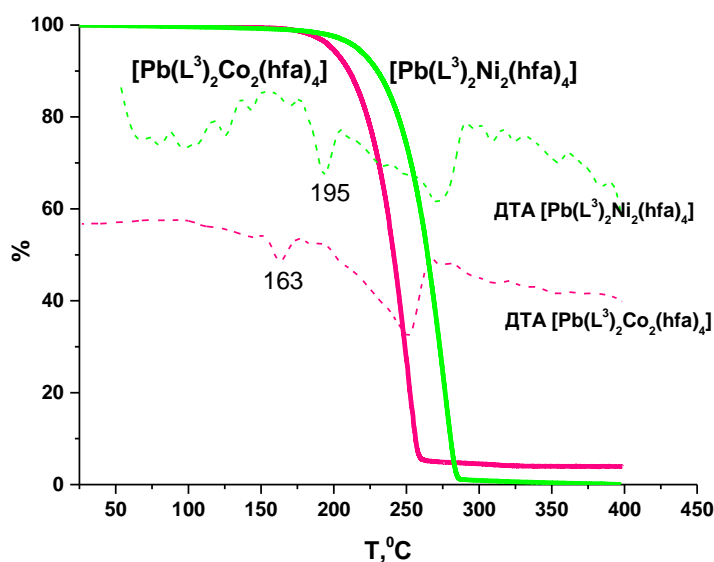


Рис. 37. ТГ кривые гетерометаллических комплексов **17** – $[\text{Pb}(\text{L}^3)_2\text{Co}_2(\text{hfa})_4]$ и **18** – $[\text{Pb}(\text{L}^3)_2\text{Ni}_2(\text{hfa})_4]$ (He, 10 %/мин)

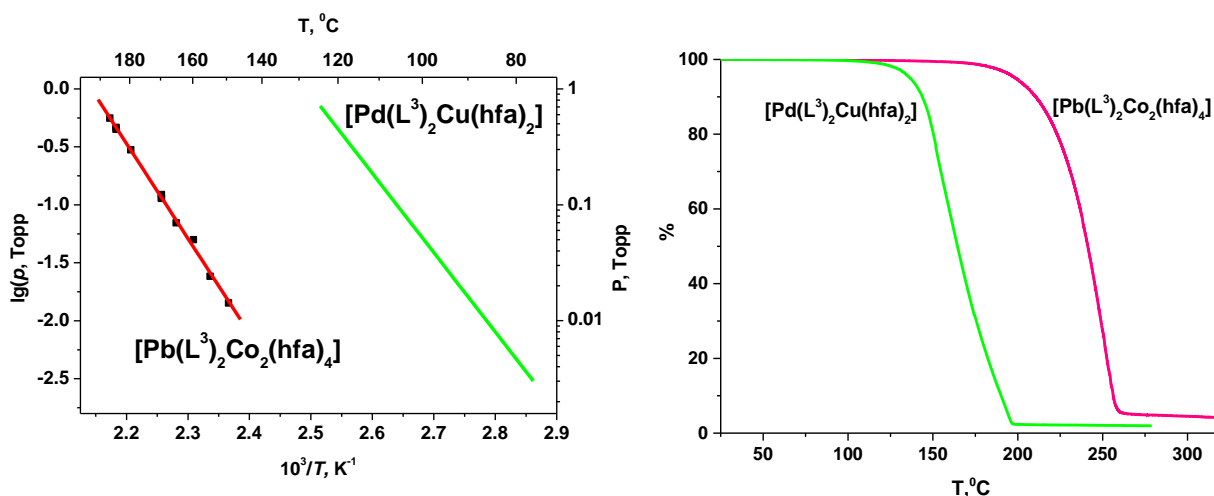


Рис. 38. Кривые потери массы при неизотермическом нагревании и сравнение летучести гетерокомплексов **17** – $[\text{Pb}(\text{L}^3)_2\text{Co}_2(\text{hfa})_4]$ и **14** – $[\text{Pd}(\text{L}^3)_2\text{Cu}(\text{hfac})_2]$

Температурная зависимость давления насыщенного пара и термодинамические характеристики процесса парообразования 17 – $[\text{Pb}(\text{L}^3)_2\text{Co}_2(\text{hfac})_4]$

Процесс	Число точек	$\ln p/p^0 = A - B/T$		$\Delta H(T^*)$ кДж/моль	$\Delta S^\circ(T^*)$ Дж/моль·К	Температурный интервал, К
		A	B			
Сублимация	11	33.73	18841.5	156.65 ± 2.55	280.42 ± 7.76	422 - 460

* – средняя температура исследованного интервала

Для сравнения, в аналогичной системе $\text{Cu}(\text{hfac})_2 + \text{Pb}(\text{L}^3)_2$ происходит полный обмен лигандами с образованием трехядерного гетерокомплекса $[\text{транс-Cu}(\text{L}^3)_2(\text{Pb}(\text{hfac})_2)_2]$ (19) как и в системе $\text{Cu}(\text{L}^3)_2 + \text{Pb}(\text{hfac})_2$ [122]* (см. раздел 2.2.5).

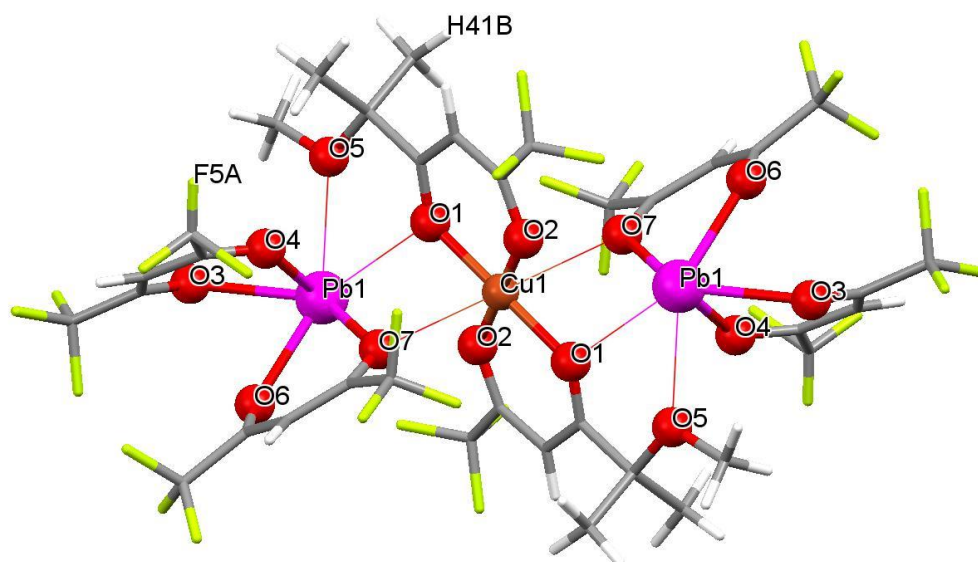


Рис. 39. Структура трехядерного гетерометаллического комплекса 19 – $[\text{транс-Cu}(\text{L}^3)_2(\text{Pb}(\text{hfac})_2)_2]$

Выбранные длины связей (Å) и углы (°) 19 – $[\text{транс-Cu}(\text{L}^3)_2(\text{Pb}(\text{hfac})_2)_2]$

Расстояние		Угол	
Pb(1)-O(3)	2.564(2)	O(2)-Cu(1)-O(1)	87.59(10)
Pb(1)-O(4)	2.356(2)	O(6)-Pb(1)-O(7)	70.63(8)
Pb(1)-O(6)	2.478(3)	O(4)-Pb(1)-O(3)	73.30(9)
Pb(1)-O(7)	2.529(2)	O(1)-Pb(1)-O(7)	65.40(8)
Pb(1)-O(5)*	2.659(3)	O(7)-Pb(1)-O(6)	70.63(8)
Pb(1)-O(1)*	2.664(2)	O(6)-Pb(1)-O(3)	69.92(8)
Cu(1)-O(1)	1.951(2)	O(3)-Pb(1)-O(5)	86.05(8)
Cu(1)-O(2)	1.910(2)	O(5)-Pb(1)-O(1)	56.93(7)
Cu(1)-O(7)*	2.583(2)		

* – мостиковые связи

*структура и термические свойства комплекса 19 – $[\text{транс-Cu}(\text{L}^3)_2(\text{Pb}(\text{hfac})_2)_2]$ опубликованы в работе [120]

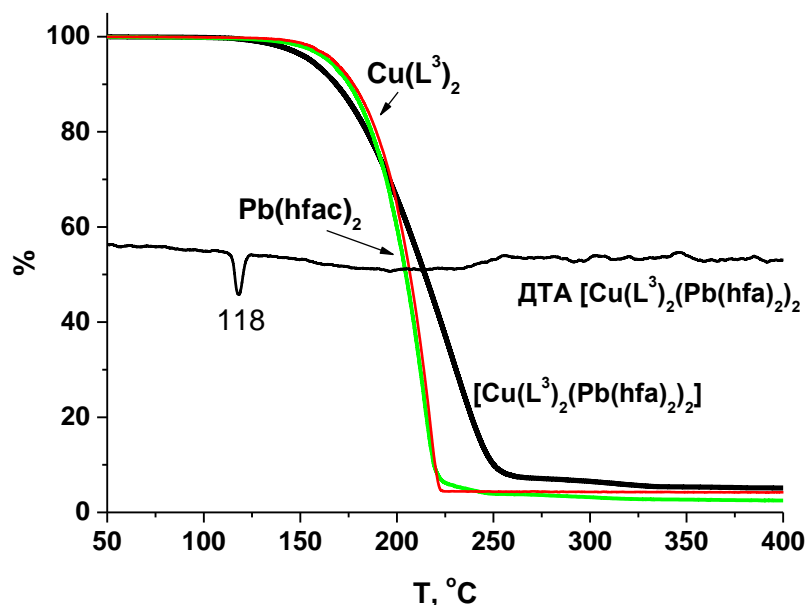


Рис. 40. Кривые ТГ для трехъядерного гетерометаллического комплекса **19** – [*транс*- $\text{Cu}(\text{L}^3)_2(\text{Pb}(\text{hfac})_2)_2$] в сравнении с исходными монометалльными комплексами Cu и Pb (He, $10^\circ/\text{мин}$)

2.2.4. Исследование магнитных свойств *Pb-Co(Ni)* гетерометаллических комплексов

При исследовании магнитных свойств трехъядерных комплексов **17** – $[\text{Pb}(\text{L}^3)_2\text{Co}_2(\text{hfac})_4]$ и **18** – $[\text{Pb}(\text{L}^3)_2\text{Ni}_2(\text{hfac})_4]$ для комплекса с Co наблюдается различный ход кривых при охлаждении и нагревании (рис.41), которое указывает на фазовый переход. Для никелевого комплекса наблюдается антиферромагнитное взаимодействие между парамагнитными центрами (табл.13).

Т а б л и ц а 13

Магнитные характеристики гетерометаллических комплексов

17 – $[\text{Pb}(\text{L}^3)_2\text{Co}_2(\text{hfac})_4]$ и **18** – $[\text{Pb}(\text{L}^3)_2\text{Ni}_2(\text{hfac})_4]$

Образец	$\chi_d \cdot 10^6$, см ³ /моль	C , см ³ К/моль	θ , К	$\mu_{\text{эфф}}^{\text{полн}}$, М.Б.	$\mu_{\text{эфф}}^{3d}$, М.Б.	n_e^o
17 охлаждение нагрев	-552.6	5.4(1)	+1(5)	6.6(1)	4.63(7)	3.74(7)
		5.78(5)	+3(2)	6.80(5)	4.81(3)	3.91(3)
18	-552.6	2.80(2)	-23(2)	4.73(3)	3.35(2)	2.50(3)

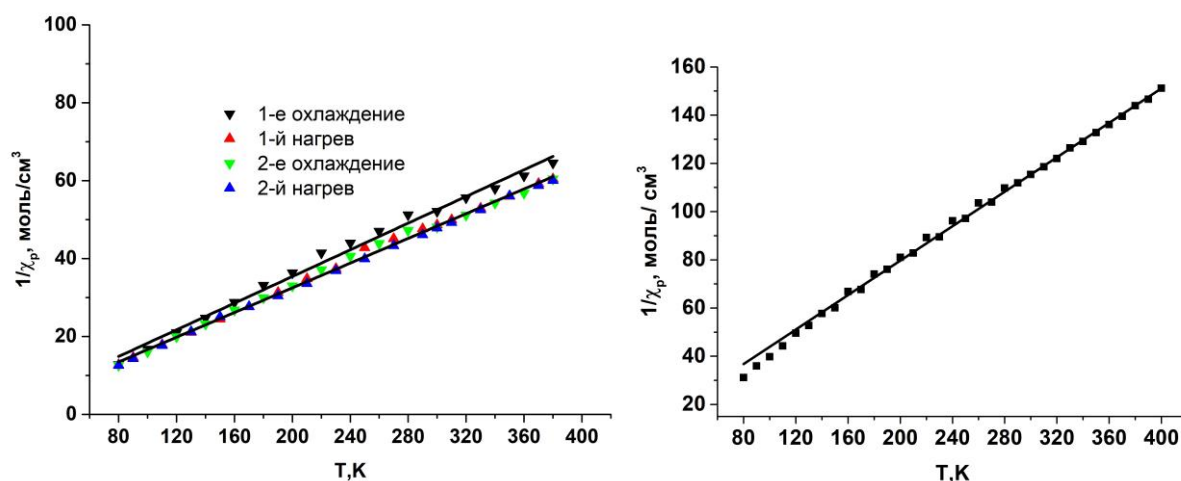


Рис. 41. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости ($1/\chi$) комплексов **17** – $[\text{Pb}(\text{L}^3)_2\text{Co}_2(\text{hfac})_4]$ и **18** – $[\text{Pb}(\text{L}^3)_2\text{Ni}_2(\text{hfac})_4]$ при $T = 80\text{-}380\text{K}$

2.2.5. Сравнение продуктов сокристаллизации на основе моно- и диметокси-дикетонатов на примере системы $\text{CuL}_2 + \text{Pb}(\text{hfac})_2$

На следующем этапе была поставлена задача проверить, как повлияет на состав продуктов сокристаллизации увеличение числа метокси-групп в лиганде исходного моно-металльного комплекса. Для этих целей использовали комплексы меди(II): $\text{Cu}(\text{L}^1)_2$, $\text{Cu}(\text{L}^3)_2$, $\text{Cu}(\text{L}^4)_2$, $\text{Cu}(\text{L}^5)_2$. В качестве второго компонента использовали $\text{Pb}(\text{hfac})_2$.

При сокристаллизации эквимольных количеств *транс*- $\text{Cu}(\text{L}^3)_2$ с $\text{Pb}(\text{hfac})_2$ получают зелено-голубые кристаллы смешанного комплекса, и отдельно кристаллизуется синий медный комплекс. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов новой фазы показал, что структурными единицами гетерокомплекса являются трехъядерные centrosymmetric молекулы состава $[\text{транс-Cu}(\text{L}^3)_2(\text{Pb}(\text{hfac})_2)_2]$ (**19**). При соотношении исходных компонентов 1:2 сокристаллизация приводит к получению однофазного продукта **19**. Структура трехъядерного комплекса показана на [рис.39](#). Ключевые геометрические параметры представлены в [табл.12](#). Медный комплекс находится в центре комплекса и имеет *транс*-конфигурацию. Плоскоквадратная координация атома меди дополняется до искаженного октаэдра мостиковыми контактами Cu-O7 с ближайшими хелатными атомами кислорода комплексов свинца. Комплекс свинца имеет типичное непланарное строение, в них центральный атом, кроме 4-х хелатных связей Pb-O, образует мостиковые связи Pb-O1 с ближайшими хелатным атомами кислорода и Pb-O5 с атомом кислорода метокси-группы комплекса меди. Координационный полиэдр атома свинца напоминает искаженную пентагональную бипирамиду, где атом кислорода O4 и неподеленная пара электронов находятся в аксиальном положении. Расстояние Cu...Pb составляет 3.696 Å. По данным ТГА-ДТА ([рис. 40](#)) полученный гетерокомплекс переходит в газовую фазу практически

без разложения (нелетучий остаток около 5 %). Видно, что его летучесть сравнима с летучестью исходных монометаллических комплексов. Сублимационный тест при $T = 110^\circ\text{C}$ ($p = 10^{-2}$ Торр,) в градиентной печи показал, что гетерокомплекс конденсируется в виде одной зоны; сравнение данных РФА для исходного вещества и конденсата подтвердило идентичность фаз (рис. П1). Таким образом, гетерокомплекс **19** является летучим и может быть пересублимирован в вакууме с сохранением состава и структуры. Этот же гетерокомплекс **19** также можно получить исходя из $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ и $\text{Pb}(\text{L}^3)_2$, как описано в разделе 2.2.3. Таким образом, при перестановке лигандов при сокристаллизации происходит обмен лигандами и образуется такой же трехъядерный комплекс как из $\text{Cu}(\text{L}^3)_2 + \text{Pb}(\text{hfac})_2$. Аналогично себя ведет система $\text{Cu}(\text{hfac})_2 + \text{Pb}(\text{L}^2)_2$ давая комплекс $[\text{cis-Cu}(\text{L}^2)_2\text{Pb}(\text{hfac})_2]$, описанный ранее [55] и полученный из системы $\text{Cu}(\text{L}^2)_2 + \text{Pb}(\text{hfac})_2$. По-видимому, сокристаллизация идет по пути образования наиболее термодинамически устойчивого продукта.

При сокристаллизации *cis*- $\text{Cu}(\text{L}^1)_2$ с $\text{Pb}(\text{hfac})_2$ получены синие кристаллы гетерокомплекса. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов новой фазы показал, что структурными единицами гетерокомплекса являются цепочки координационных полимеров из чередующихся молекул комплексов меди и свинца состава $[\text{транс-Cu}(\text{L}^1)_2\text{Pb}(\text{hfac})_2]_n$ (**20**), [рис.42](#).

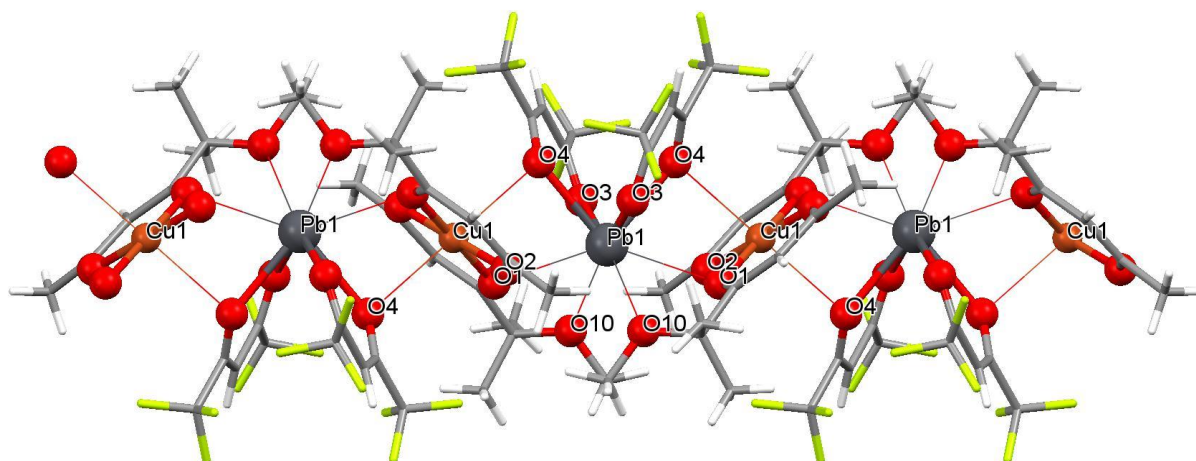


Рис. 42. Фрагмент координационного полимера **20** – $[\text{транс-Cu}(\text{L}^1)_2\text{Pb}(\text{hfac})_2]_n$

Медный комплекс находится в центросимметричной позиции и имеет *транс*-конфигурацию, т.е. при образовании гетерометаллического комплекса происходит изомеризация исходного β -дикетоната меди. Плоскоквадратная координация атома меди дополняется до искаженного октаэдра двумя мостиковыми контактами Cu-O4 с ближайшими хелатными атомами кислорода комплекса свинца. Комплекс свинца имеет типичное непланиарное строение, в котором центральный атом, кроме 4-х хелатных связей Pb-O , образует мо-

стиковые связи Pb-O1 с ближайшими хелатными атомами кислорода комплекса меди и Pb-O10 с атомом кислорода метокси-групп. Расстояние Cu...Pb составляет 3.748 Å (табл.14).

Т а б л и ц а 14

Выбранные длины связей (Å) и углы(°) для **20** – [транс-Cu(L¹)₂Pb(hfac)₂]_n

Расстояние			
Cu(1)-O(1)	1.929(3)	Pb(1)-O(4)	2.501(3)
Cu(1)-O(2)	1.908(3)	Pb(1)-O(3)	2.540(3)
Cu(1)-O(4)*	2.767(3)	Pb(1)-O(10)*	2.751(3)
		Pb(1)-O(1)*	2.765(3)
Угол			
O(1)-Cu(1)-O(2)	93.94(14)	O(4)-Pb(1)-O(3)	71.01(9)
		O(3)-Pb(1)-O(3#)	132.45(9)
		O(4)-Pb(1)-O(4#)	80.60(9)

* – мостиковые связи

Таким образом, при сокристаллизации образуется линейный координационный полимер, а не биядерный комплекс, что ожидалось для *цис*-изомера медного комплекса по аналогии с [цис-Cu(L²)₂Pb(hfac)₂]. Образованию координационного полимера, по-видимому, способствует меньший объем заместителя -CH₃ в полученном **20** по сравнению с -^tBu в [цис-Cu(L²)₂Pb(hfac)₂]. Центральные атомы увеличивают координационное число, и структура снова стабилизируется мостиковыми связями с участием метокси-групп.

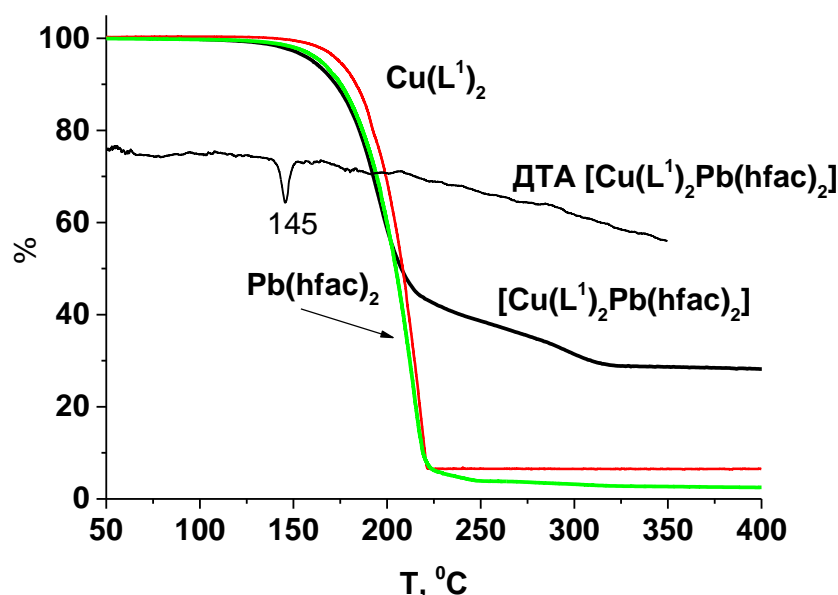


Рис. 43. Кривые ТГ координационного полимера **20** – [транс-Cu(L¹)₂Pb(hfac)₂]_n в сравнении с исходными монометаллическими комплексами Cu и Pb (He, 10 °/мин)

Из данных ТГА-ДТА (рис.43) следует, что **20** и исходные комплексы имеют близкую летучесть, однако термическая устойчивость гетерометаллического комплекса после

плавления значительно меньше: нелетучий остаток при 350°C составляет для него 28 %, а для исходных комплексов < 6 %. Сублимационный тест ($p = 10^{-2}$ Торр, $T=120^\circ\text{C}$) в градиентной печи показал, что полученный гетерокомплекс конденсируется в виде одной зоны, без остатка. Сравнение данных РФА для исходного вещества и конденсата подтвердило идентичность фаз (рис. П1). Таким образом, **20** является летучим и может быть пересублимирован в вакууме с сохранением состава и структуры.

Таким образом, для исследованной серии можно заключить, что для ряда лигандов HL^2 , HL^3 , HL^1 по мере уменьшения объёма заместителя $\text{C}(\text{CH}_3)_3 > \text{CF}_3 > \text{CH}_3$ степень олигомеризации получаемых гетерометаллических комплексов увеличивается в порядке $[\text{цис-Cu}(\text{L}^2)_2\text{Pb}(\text{hfac})_2] > \mathbf{19} - [\text{транс-Cu}(\text{L}^3)_2(\text{Pb}(\text{hfac})_2)_2] > \mathbf{20} - [\text{транс-Cu}(\text{L}^1)_2\text{Pb}(\text{hfac})_2]_n$.

В рамках данной работы была определена структура $\text{Cu}(\text{L}^4)_2$ который был любезно предоставлен нам вместе с $\text{Cu}(\text{L}^5)_2$ коллегами из ИОС УрО РАН (Екатеринбург). Фрагмент структуры сублимированного $\text{Cu}(\text{L}^4)_2$ показан на [рис.44](#), геометрические параметры представлены в [табл.15](#). Видно, что в каждом лиганде только одна метокси-группа образует мостиковую связь с атомом меди соседнего комплекса. Таким образом, координация атома меди дополняется до квадратно бипирамидальной с КЧ = 4+2.

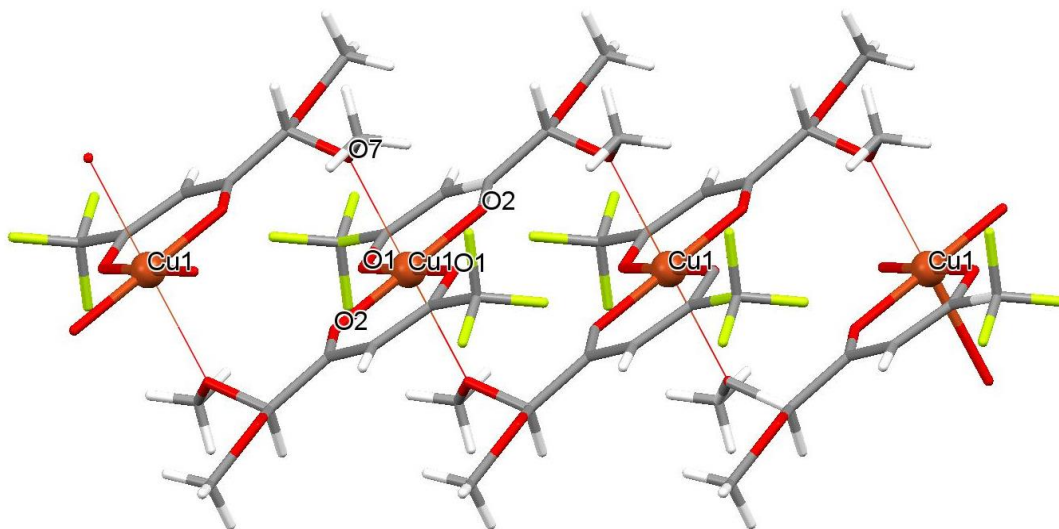


Рис. 44. Фрагмент цепочки комплексов *транс*- $\text{Cu}(\text{L}^4)_2$

Т а б л и ц а 15

Выбранные длины связей (Å) и углы(°) для *транс*- $\text{Cu}(\text{L}^4)_2$

Расстояние		Угол	
Cu(1)-O(1)	1.9373(11)	O(1)-Cu(1)-O(2)	93.32(4)
Cu(1)-O(2)	1.9247(11)		
Cu(1)-O(7)*	2.523(6)		

* – мостиковые связи

Лиганд L^4 отличается от L^3 наличием заместителя $-\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ с двумя метоксигруппами. Такая замена приводит к тому, что сам медный комплекс $\text{Cu}(L^4)_2$ является уже 1D координационным полимером, в то время как $\text{Cu}(L^3)_2$ 3D координационный полимер. Гетерометаллический комплекс на основе $\text{Cu}(L^4)_2$ и $\text{Pb}(\text{hfac})_2$ тоже является 1D координационным полимером из цепочек чередующихся молекул комплексов меди и свинца состава $[\text{транс-}\text{Cu}(L^4)_2\text{Pb}(\text{hfac})_2]_n$ (**21**), [рис.45](#).

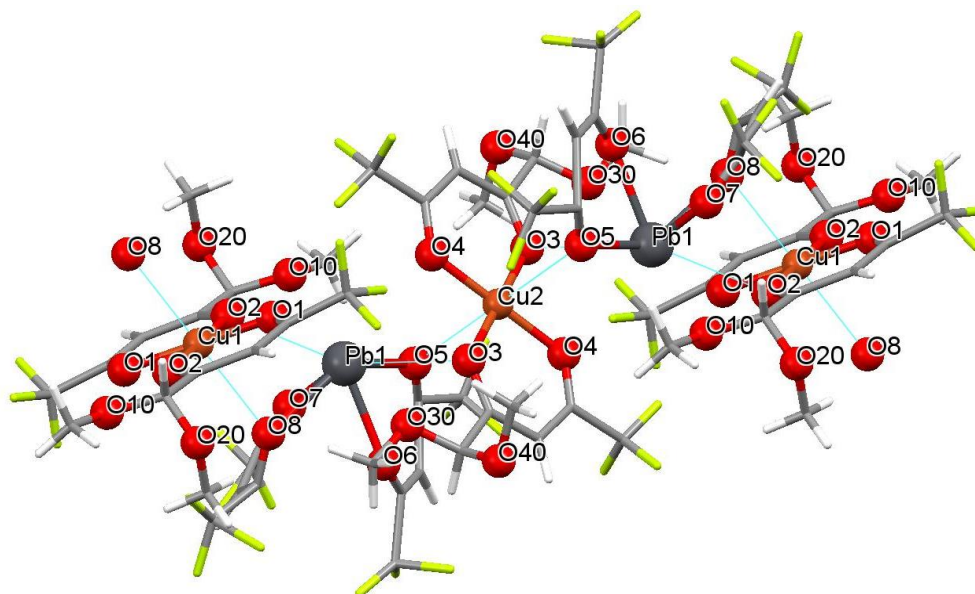


Рис. 45. Фрагмент цепочки координационного полимера **21** – $[\text{транс-}\text{Cu}(L^4)_2\text{Pb}(\text{hfac})_2]_n$

Т а б л и ц а 16

Выбранные длины связей (Å) и углы (°) для **21** – $[\text{транс-}\text{Cu}(L^4)_2\text{Pb}(\text{hfac})_2]_n$

Расстояние			
Pb1-O5	2.516(7)	Cu1-O1	1.920(4)
Pb1-O6	2.415(9)	Cu1-O2	1.924(4)
Pb1-O7	2.416(6)	Cu1-O8*	2.644(6)
Pb1-O8	2.491(7)	Cu2-O3	1.933(6)
Pb1-O2*	2.818(6)	Cu2-O4	1.921(6)
Pb1-O3*	2.897(6)	Cu2-O5*	2.684(6)
Угол			
O5-Pb1-O6	71.5(3)	O4-Cu2-O3	94.1(2)
O7-Pb1-O8	72.3(2)	O1-Cu1-O2	93.0(2)
O8-Pb1-O5	136.4(2)		
O7-Pb1-O6	74.7(3)		

* – мостиковые связи

Медный комплекс сохраняет *транс*-конфигурацию и занимает две кристаллографически независимые позиции. Атомы меди находятся в центре симметрии. Плоскоквадратная координация атома меди дополняется до квадратнобипирамидальной мостиковыми контактами Cu2-O5 и Cu1-O8 с ближайшими хелатными атомами кислорода комплекса свинца.

Комплекс свинца имеет типичное непланарное строение, в котором центральный атом кроме 4-х хелатных связей Pb-O образует ряд коротких (табл.16) и длинных контактов (>3 Å) с ближайшими атомами кислорода комплекса меди, включая метокси-группы по одной от каждого лиганда (расстояния Pb-O10 и Pb-O30 составляет 3.061(8) и 3.123(9) Å, соответственно). Таким образом, у комплекса меди в каждом из двух лигандов по одной метокси-группе остаются свободными. Расстояние Cu1...Pb1 и Cu2...Pb1 составляет 3.702 и 3.734 Å, соответственно.

Другая ситуация наблюдается в случае увеличения объёма заместителя, содержащего две метокси-группы. Лиганд L^5 отличается от L^4 наличием заместителя $-CCH_3(OCH_3)_2$ с метильной группой. Сублимированный медный комплекс является очень гигроскопичным, до сих пор известна была структура только метанольного аддукта *транс*-Cu(L^5)₂·2CH₃OH [58]. При сокристаллизации *транс*-Cu(L^5)₂ с Pb(hfac)₂ медный комплекс изомеризуется с образованием биядерного гетерометаллического комплекса состава [*цис*-Cu(L^5)₂Pb(hfac)₂] (22), рис.46.

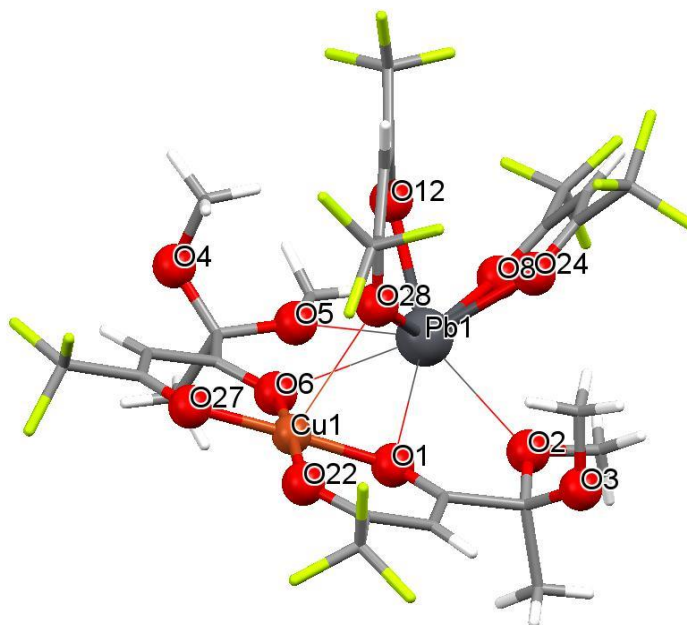


Рис. 46. Структура биядерного гетерометаллического комплекса 21 – [*цис*-Cu(L^5)₂Pb(hfac)₂]

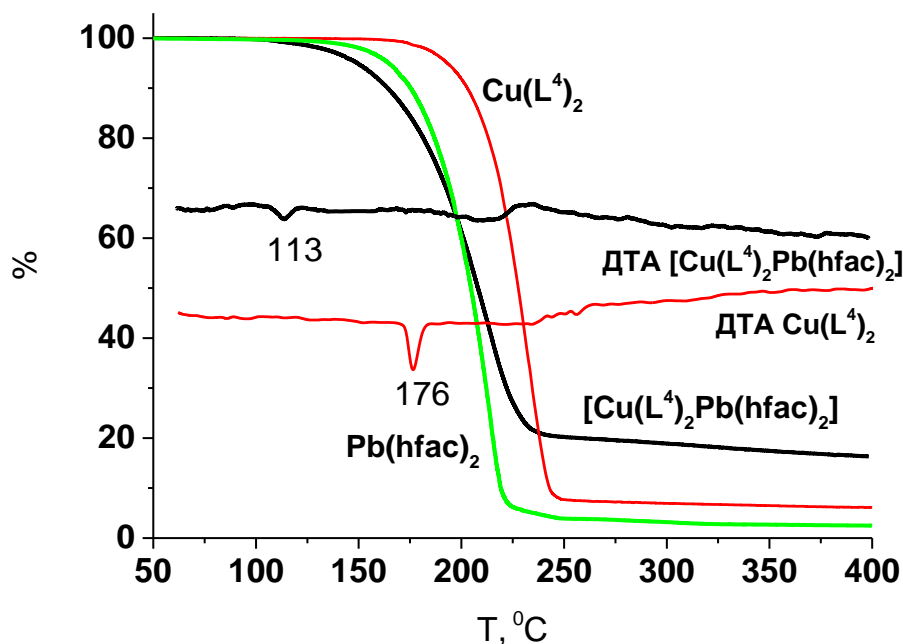
Координационное окружение атома меди дополняется до квадратнопирамидальной (КЧ=5) мостиковым контактом Cu-O5 с ближайшими хелатными атомами кислорода комплекса свинца. Комплекс свинца имеет типичное непланарное строение, в котором центральный атом кроме 4-х хелатных связей Pb-O образует еще 4 коротких контакта с ближайшими атомами кислорода комплекса меди, включая метокси-группы по одной от каждого лиганда (табл.17). Расстояние Cu...Pb составляет 3.73 Å. Таким образом, у комплекса меди опять в каждом лиганде по одной метокси-группе остаются свободными.

Выбранные длины связей (Å) и углы(°) для **22** – [цис-Cu(L⁵)₂Pb(hfac)₂]

Расстояние			
Pb1-O8	2.489(3)	Cu1-O1	1.933(3)
Pb1-O24	2.402(3)	Cu1-O22	1.904(3)
Pb1-O12	2.418(3)	Cu1-O6	1.929(3)
Pb1-O28	2.490(3)	Cu1-O27	1.915(3)
Pb1-O1*	2.902(3)	Cu1-O28*	2.673(3)
Pb1-O6*	2.839(3)		
Pb1-O2*	2.796(3)		
Pb1-O5*	2.785(3)		
Угол			
O12-Pb1-O28	71.9(1)	O6-Cu1-O27	92.2(1)
O8-Pb1-O24	72.7(1)	O1-Cu1-O22	92.8(1)
O8-Pb1-O28	140.3(1)	O1-Cu1-O27	177.9(1)
O12-Pb1-O24	75.2(1)	O6-Cu1-O22	174.6(1)

* – мостиковые связи

Комплексы **21** и **22** по-разному ведут себя при нагревании. Результаты ТГА гетерокомплексов представлены на рис.47 и 48. Сублимационный тест ($p = 10^{-2}$ Торр, $T = 120^{\circ}\text{C}$) показал, что только комплекс **22**, можно пересублимировать в вакууме в одну зону конденсации. Сравнение дифрактограмм исходного вещества и конденсата показало, что это один и тот же биядерный комплекс (рис. П1).

Рис. 47. Кривые ТГ координационного полимера **21** – [транс-Cu(L⁴)₂Pb(hfac)₂]_n в сравнении с исходными монометалльными комплексами Cu и Pb (He, 10 °/мин)

При сублимации в тех же условиях **21** плавится, наблюдалось две зоны конденсации: самая летучая фаза это $\text{Cu}(\text{hfac})(\text{L}^4)$ (**23**), затем **21**. В лодочке остается белый остаток состава $\text{Pb}(\text{hfac})(\text{L}^4)$ (**24**), который тоже можно пересублимировать отдельно при 150°C . Состав продуктов сублимации установлен с помощью элементного анализа и ЯМР. При увеличении температуры сублимации до плавления, для **22** также наблюдается образование разнолигандных монометалльных продуктов. Сравнивая данные ТГА-ДТА для **19**, **21**, **22** мы можем заключить, что термическая устойчивость гетерокомплексов уменьшается с увеличением числа метокси-групп в лиганде. Это может объяснить формальным увеличением реакционных центров в диметокси-замещенных комплексах [122]*.

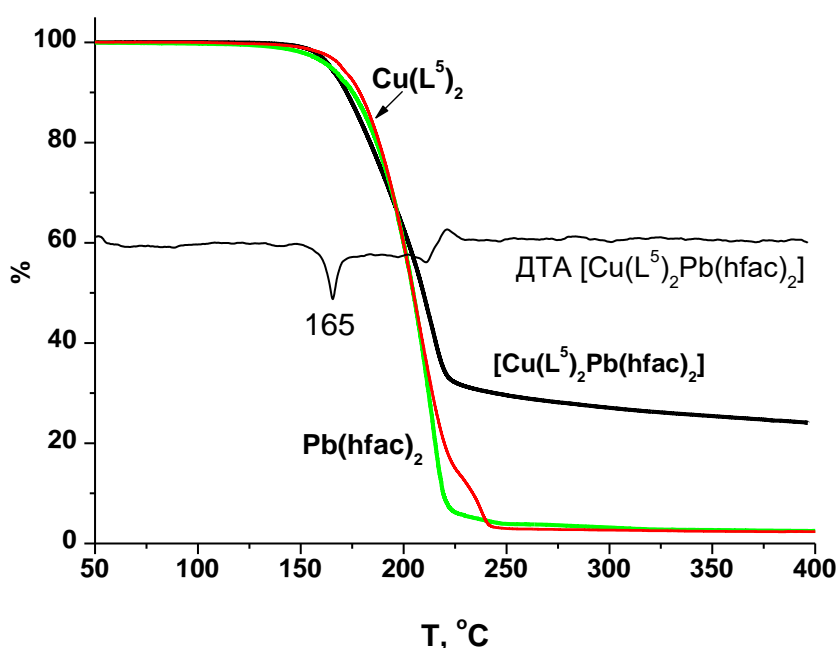


Рис. 48. Кривые ТГ биядерного гетерометаллического комплекса **22** – $[\text{cis-Cu}(\text{L}^5)_2\text{Pb}(\text{hfac})_2]$ в сравнении с исходными монометалльными комплексами Cu и Pb (He, $10^\circ/\text{мин}$)

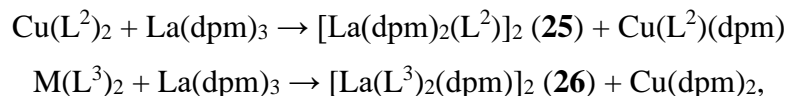
Проведенное исследование позволило не только получить ряд новых гетерометаллических комплексов, но и дополнить имеющиеся в литературе данные [55, 107] по изомеризации комплексов при образовании гетерометаллических комплексов. На примере исследованного ряда показано, что при образовании гетерометаллического комплекса увеличится КЧ металлов. Это достигается доступностью донорных атомов кислорода для образования дополнительных мостиковых связей. Структурный мотив образующихся Cu/Pb соединений определяется лигандом медного комплекса: увеличение объёма концевых заместителей в сочетании с наличием метокси-групп (дополнительного донорного атома) уменьшает степень олигомеризации гетерокомплексов. Для диметокси-

*Данные раздела опубликованы в работе [122]

замещенных производных только одна метокси-группа участвует в образовании мостиковых связей. Данные термического анализа показывают, что увеличение числа метокси-групп в лиганде медного комплекса снижает кинетическую термическую устойчивость гетерометаллических комплексов.

2.2.6. Исследование сокристаллизации метокси-замещенных β -дикетонатов переходных металлов с $Ln(dpm)_3$

Данные, полученные в предыдущей главе, показывают, что в монометалльных и гетерометаллических комплексах с диметокси-замещенными лигандами одна из метокси-групп остается свободной. Поэтому мы предположили, что все метокси-группы можно задействовать в гетерокомплексах с металлами, для которых характерны большие КЧ, например ЩЗМ и лантаноиды. Для исследования сокристаллизации в системах Ln-M, где M – переходный металл, были использованы комплексы $Ln(dpm)_3$ и CuL_2 , $L = L^2, L^3, L^4, L^5$. Для систем с монометокси-замещенными лигандами установлено, что в тестовых системах $Cu(L^2)_2 + La(dpm)_3$ и $Cu(L^3)_2 + La(dpm)_3$ при мольном соотношении компонентов 1:1 в результате сокристаллизации происходит обмен лигандами без образования гетерометаллических комплексов:



В первом случае градиентная сублимация показала, что в обоих случаях продукт сокристаллизации состоит из двух фаз. После отгонки более летучей окрашенной фазы при температуре 150°C, остаток белого цвета пересублимировали при температуре 200°C. ЯМР-спектроскопическое исследование сублимата показало, что в его составе есть 2 типа лигандов. По данным РФА более летучая фаза в первом случае не является ни исходным комплексом меди $Cu(L^2)_2$, ни продуктом полного обмена лигандов $Cu(dpm)_2$. Исследование его физико-химических свойств позволило предположить, что это разнолигандный комплекс состава $Cu(L^2)(dpm)$ (15). Состав $Cu(L^2)(dpm)$ подтвержден элементным анализом и ЯМР. Таким образом, один лиганд от исходного комплекса меди обменивается на лиганд исходного лантанового комплекса, а другой переходит в состав образующегося лантанового комплекса. Во втором случае для комплекса меди РФА показал образование $Cu(dpm)_2$, т.е. происходит полное замещение лигандов в исходном комплексе переходного металла. Согласно РСА, разнолигандный комплекс лантана на основе фторированного монометокси-замещенного лиганда – это центросимметричный димер состава 26 – $[La(L^3)_2(dpm)]_2$. В этом соединении все метокси-группы лигандов задействованы

внутри биядерного разнолигандного комплекса. Координационное число лантана равно 10. Расстояние La-La в димере 3.80 Å (рис.49). Кристаллографические данные приведены в табл. ПЗ. Основные длины связи и углы даны в табл.18.

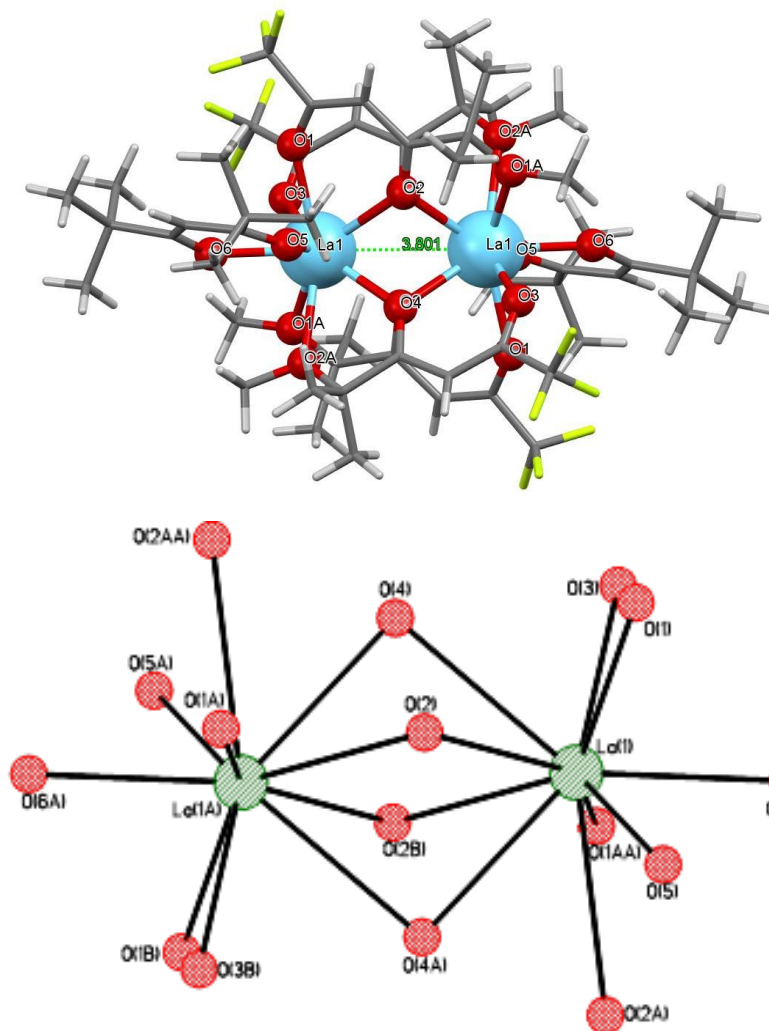


Рис. 49. Молекулярная структура димера **26** – $[\text{La}(\text{L}^3)_2(\text{dpm})]_2$ и координационный узел ионов La^{3+}

Т а б л и ц а 18

Выбранные длины связей (Å) и углы (°) для **26** – $[\text{La}(\text{L}^3)_2(\text{dpm})]_2$

Расстояния / Å			
La(1)-O(1) _x	2.477(2)	La(1)-O(2) _{xм}	2.637(5)
La(1)-O(3) _x	2.523(3)	La(1)-O(4) _{xм}	2.627(2)
La(1)-O(5) _x	2.480(3)	La(1)-O(2A)*	2.725(3)
La(1)-O(6) _x	2.392(2)	La(1)-O(1A)*	2.711(2)
		La...La	3.801
Углы / град.			
O(3)-La(1)-O(4)	65.26(7)	O(2A)-La(1)-O(4)	56.43(7)
O(5)-La(1)-O(6)	69.80(8)	La(1)-O(2)-La(1)	92.22(7)
O(1A)-La(1)-O(2)	57.57(7)		

Связи: x – хелатные; xм – хелатно-мостиковые; * – мостиковые связи

В связи с обнаружением обмена лигандами, нами были исследованы следующие системы с разным соотношением исходных комплексов: $\text{Cu}(\text{L}^3)_2 + \text{La}(\text{dpm})_3$ 3:2 и $\text{Cu}(\text{L}^3)_2 + [\text{La}(\text{L}^3)_2(\text{dpm})]$ 1:1. При такой комбинации компонентов происходит уже полный обмен лигандами для комплекса лантана, и в обоих случаях образуется один и тот же димерный гомолептический комплекс $[\text{La}(\text{L}^3)_3]_2$ (**27**), строение которого показано на [рис.50](#).

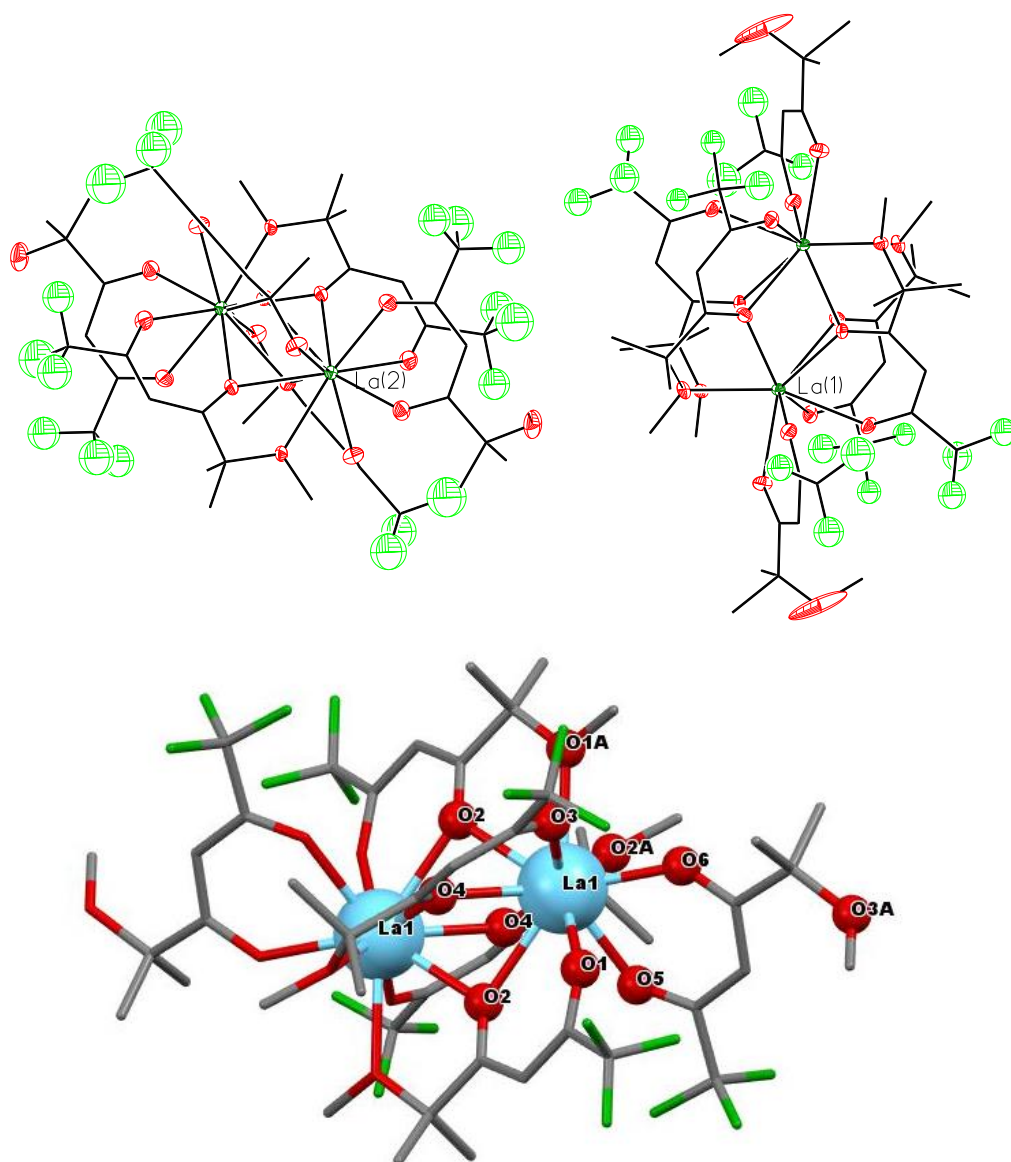


Рис.50. Молекулярная структура димера **27** – $[\text{La}(\text{L}^3)_3]_2$

Здесь две метокси-группы остаются свободными и $\text{KЧ}(\text{La})=10$. Основные длины связи и углы даны в [табл.19](#). Согласно РФА, вторым продуктом является $\text{Cu}(\text{dpm})_2$. Таким образом, 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 реакции обмена лигандами. Этот способ весьма перспективен, учитывая, например, что получение безводных комплексов типа $\text{Ln}(\text{hfac})_3$ представляет собой трудную задачу. Что же касается нефторированных метокси-замещенных лигандов, то были синтезированы комплексы лантана (III): $\text{La}(\text{L}^1)_3$ и $\text{La}(\text{L}^2)_3$, которые растворимы в органических растворителях, но при сублимации разлагаются, видимо из-за образования олигомеров.

Т а б л и ц а 19

Выбранные длины связей La-O (Å) и углы (град.) для комплекса **27** – $[\text{La}(\text{L}^3)_3]_2$

Расстояния / Å			
La(1)-O(1) _x	2.481(2)	La(1)-O(2) _{xм}	2.672(2)
La(1)-O(3) _x	2.521(2)	La(1)-O(2) _{xм}	2.602(3)
La(1)-O(5) _x	2.480(2)	La(1)-O(4) _{xм}	2.655(2)
La(1)-O(6) _x	2.390(2)	La(1)-O(1A)*	2.711(2)
La...La	3.8012(4)	La(1)-O(2A)*	2.727(2)
Углы / град			
O(1)-La(1)-O(2)	66.12(7)	La(1)-O(2)-La(1)	92.23(7)
O(3)-La(1)-O(4)	65.30(8)	La(1)-O(4)-La(1)	92.58(7)
O(6)-La(1)-O(5)	69.93(8)	O(4)-La(1)-O(2A)	56.35(7)

* м – мостиковые связи

Все три комплекса лантана **25**, **26**, **27** сублимируют при температуре 200°C ($p = 10^{-2}$ Торр) в градиентной печи. По данным ТГА-ДТА термическое поведение комплексов **26**, **27** одинаково, количество нелетучего остатка составляет 27% и 28%, [рис.51](#).

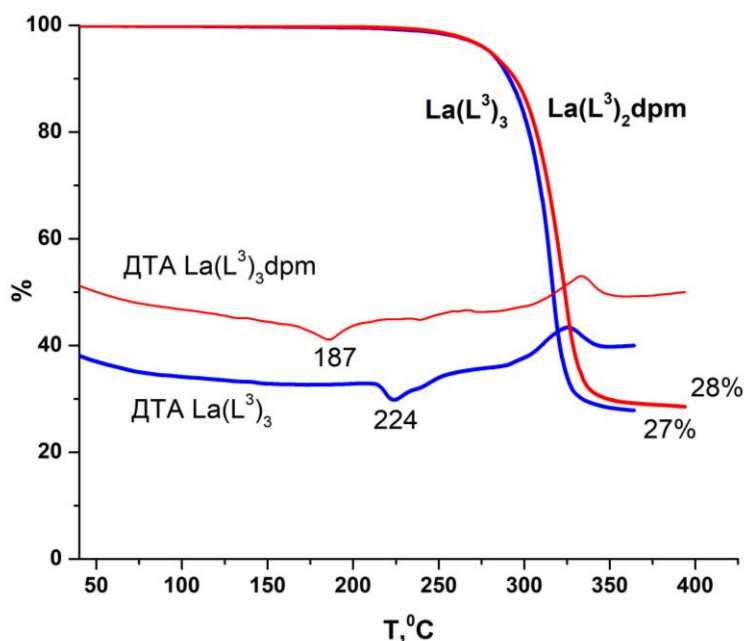
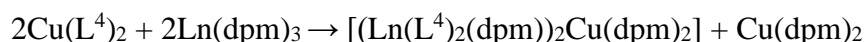


Рис. 51. Кривые ТГ комплексов **26** – $[\text{La}(\text{L}^3)_2(\text{dpm})]_2$ и **27** – $[\text{La}(\text{L}^3)_3]_2$ (He, 10 °/мин)

Другая ситуация наблюдается с диметокси-производными. В результате сокристаллизации в системе $\text{Ln}(\text{dpm})_3 + \text{Cu}(\text{L}^4)_2$, где $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}$ получается двухфазная система из гетерокомплекса и $\text{Cu}(\text{dpm})_2$:



Медный комплекс удаляется обработкой гептаном или вакуумной сублимацией в градиентной печи при $T = 150^\circ\text{C}$. Гетеробиметаллический комплекс перекристаллизован из толуола. Полученные медно-лантаноидные комплексы $[(\text{Ln}(\text{L}^4)_2\text{dpm})_2\text{Cu}(\text{dpm})_2]$, где $\text{Ln} = \text{La}$ (28), Pr (29), Sm (30), Gd (31), изоструктурны согласно данным РФА (рис.52). Для серии тяжелых лантаноидов, $\text{Ln} = \text{Tb-Lu}$, гетерометаллические продукты не образуются. В этом случае получают отдельно $\text{Cu}(\text{dpm})_2$ и стеклообразный разнолигандный комплекс лантаноида. По-видимому, разнолигандные комплексы тяжелых лантаноидов плохо кристаллизуются из-за мономерного строения. Для сравнения был получен $[(\text{La}(\text{L}^5)_2\text{dpm})_2\text{Cu}(\text{dpm})_2]$ (32), который согласно РФА (рис.52) изоструктурен остальным полученным гетерокомплексам в серии.

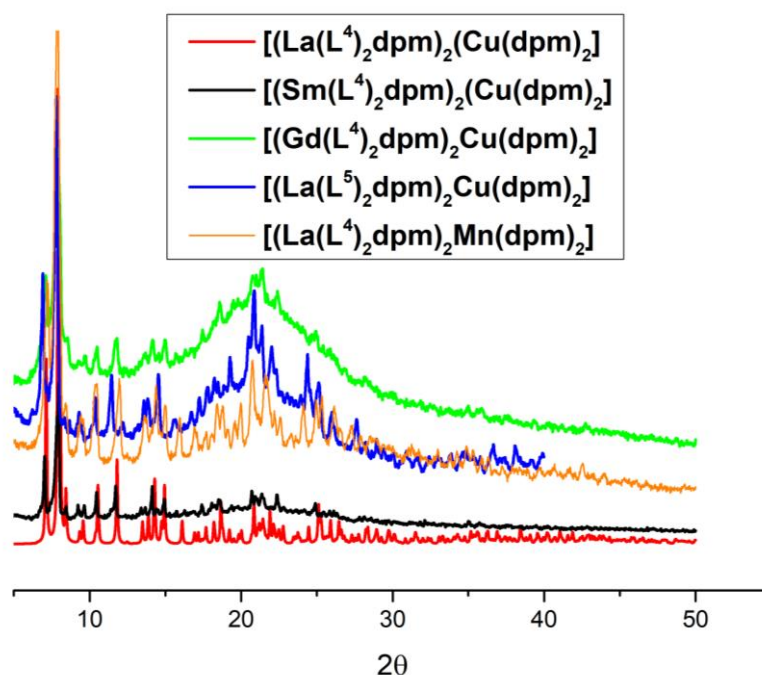


Рис.52. Дифрактограмма, показывающая изоструктурность гетерометаллических комплексов типа $[(\text{Ln}(\text{L})_2\text{dpm})_2\text{Cu}(\text{dpm})_2]$, $\text{L} = \text{L}^4, \text{L}^5$

Основной структурный мотив новых гетерокомплексов – 1D координационный полимер из чередующихся моноядерных комплексов меди и биядерных разнолигандных комплексов лантаноидов, связанных донорно-акцепторными взаимодействиями между атомами кислорода ОСН₃-групп и атомами меди (рис.53). Средние длины связей и углы

для производных La, Pr приведены в табл.20. В комплексе атом меди дополняет свое координационное окружение до КЧ(Cu)= 4+2 с атомами кислорода одной из ОСН₃-групп димерного комплекса лантаноида. В тоже время другая смежная метокси-группа того же заместителя связана мостиковой связью с атомом лантаноида. Таким образом, реализуется координация типа Cu-O[^]O-La, чего мы и добивались. Длина мостиковых связей Cu-O ~ 2.6Å. Координационное число атомов лантаноидов равно 10. Расстояние Ln...Ln в бинуклеарном разнолигандном лантаноидном фрагменте равно ~ 3.8 Å. Однако, следует отметить, что еще пара метокси-групп в лантаноидном димере остается свободной.

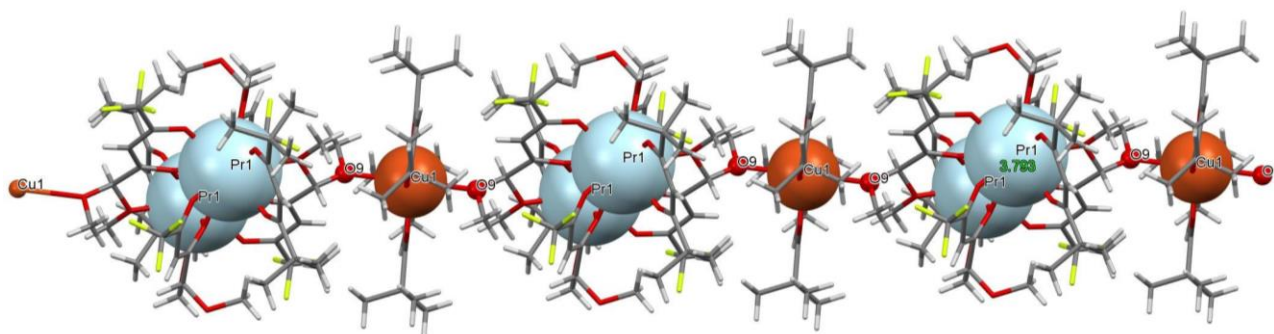


Рис. 53. Фрагмент цепочки гетерометаллического комплекса **29** – [(Pr(L⁴)₂dpm)₂Cu(dpm)₂]

Т а б л и ц а 20

Средние длины связей металл-кислород (Å) и хелатные углы (°) для [(Ln(L⁴)₂dpm)₂Cu(dpm)₂], La (28), Pr (29)

	Ln-O _х	Ln-O _{хм}	Ln-O*	Ln...Ln	Cu-O _х	Cu-O*	O-Ln-O	O-Cu-O
28	2.465(3)	2.638(2)	2.761(2)	3.854	1.928(9)	2.604(2)	67	92
29	2.426(5)	2.604(5)	2.745	3.793	1.928(1)	2.601(2)	61	92

Связи: х – хелатная; хм – хелатно-мостиковая; * – мостиковая

Таким образом, для лантаноидов при сокристаллизации с участием комплексов с двумя метокси-группами в лиганде наблюдается образование двух серий продуктов по структуре и по составу. Установлено, что в ряду легких лантаноидов Ln = La-Gd при сокристаллизации получается гетерометаллический комплекс с обменом лигандами, а в ряду тяжелых Ln = Tb-Lu происходит обмен лигандами без образования гетерометаллического комплекса.

Сублимационный тест показал, что полученные медно-лантаноидные комплексы не являются летучими, а разлагаются при нагревании в вакууме. Данные ТГА-ДТА пока-

зывают, что их термическое поведение одинаковое (рис.54). При термоллизе на воздухе твердый продукт разложения состоит из оксида меди, CuO и фторида лантаноида, LnF₃.

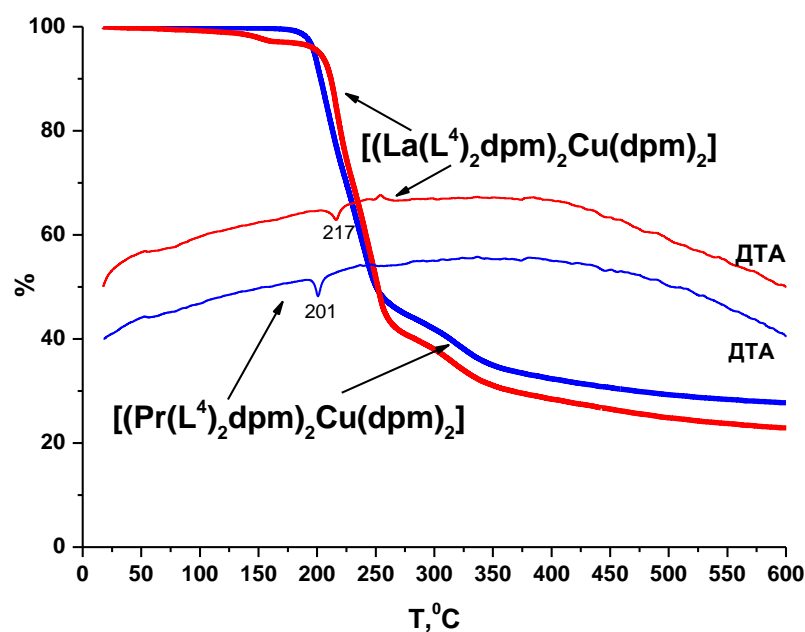


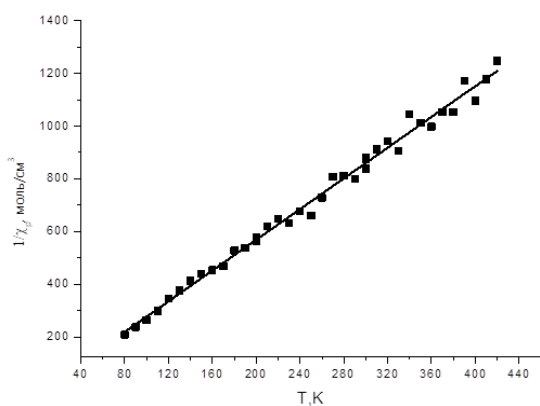
Рис. 54. Результаты ТГ анализа гетерометаллических комплексов $[(Ln(L^4)_2 dpm)_2 Cu(dpm)_2]$, Ln = La (28), Pr (29), (He, 10 °/мин)

2.2.7. Исследование магнитных свойств медно-лантаноидных гетерометаллических комплексов

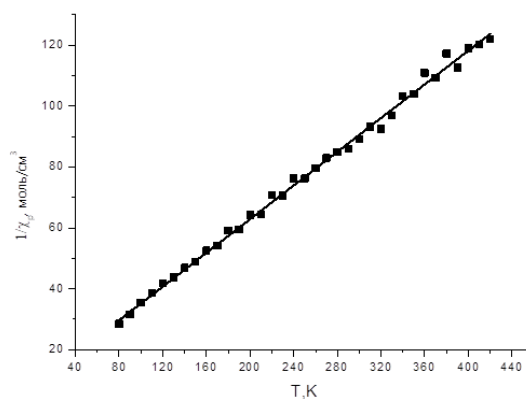
Полученные Ln-содержащие гетерометаллические комплексы могут быть интересными объектами с точки зрения молекулярного магнетизма. Исследование магнитной восприимчивости методом Фарадея показало, что вид зависимости $1/\chi_p(T)$ линейный для La-, Pr- и Gd- содержащих гетерокомплексов (рис.55). Для Sm наблюдается нелинейная зависимость, которая объясняется малым значением расщепления первого и нижнего возбужденного уровней ионов Sm^{3+} , обуславливающее термическое заселение первого возбужденного уровня. Полученные зависимости обработаны в рамках аппроксимации в форме закона Кюри-Вейса. Найденные значения магнитных характеристик приведены в табл.21. Полученные отрицательные значения константы Вейса для 29 (Pr)- и 31 (Gd-) комплексов указывают на антиферромагнитное упорядочение в цепочке атомами металлов, а положительные величины константы Вейса для La- комплекса указывает на ферромагнитное взаимодействие между атомами меди. Такое разнообразие вполне соответствует принципу: чем ближе расположены два парамагнитных центра, тем больше они должны быть в антипаралельных спиновых состояниях.

Магнитные характеристики гетерометаллических комплексов типа
 $[(Ln(L^4)_2dpm)_2Cu(dpm)_2]$, Ln = La, Pr, Sm, Gd

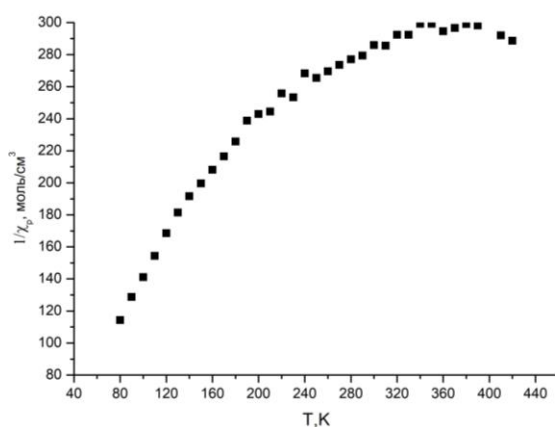
Комплекс	$\chi_d \cdot 10^6$, см ³ /моль	C, см ³ ·К/моль	Θ , К	$\mu_{эфф}$, μ_B
28 (La)	-478.2	0.343(7)	5(5)	1.66(4)
29 (Pr)	-478.2	3.62(3)	-27(3)	5.37(3)
30 (Sm)	-479.2			
31 (Gd)	-478.2	17.7(2)	-25(3)	11.89(7)



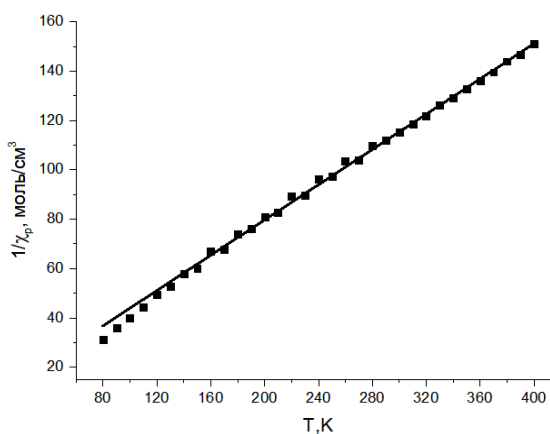
а)



б)



в)



г)

Рис. 55. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости комплексов **28-31**
 $[(Ln(L^4)_2dpm)_2Cu(dpm)_2]$, Ln = La (а), Pr (б), Sm(в), Gd(г)

2.3. Возможности практического применения полученных гетерометаллических комплексов

2.3.1 Получение медно-палладиевых пленок из гетеробиметаллического прекурсора $[Pd(L^3)_2Cu(hfac)_2]$ методом CVD

Композитные тонкие пленки, содержащие Pd, применяются в качестве мембран для разделения водорода и как катализаторы. Пленки палладия, легированные одним или несколькими металлами, проявляют повышенную устойчивость к охрупчиванию и отравлению поверхности в среде промышленных газовых смесей при переработке углеводородов. Среди таких сплавов особое внимание уделялось Pd-Cu мембранам из-за их низкой стоимости и высокой стойкости к серосодержащим соединениям в газовых смесях [123]. Наименее исследованным методом получения таких мембран является метод химического осаждения из газовой фазы. Сложность получения пленок с заданным соотношением металлов обуславливает необходимость изучения новых летучих гетерометаллических комплексов.

Т а б л и ц а 22

Состав и толщина (СЭМ) полученных Cu-Pd пленок (на подложке SiO₂)

T _{разлож.} , °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

Нами решалась задача получения биметаллических пленок из новых гетерометаллических комплексов методом химического осаждения из газовой фазы. Условия приведены в Экспериментальной части. Полученные пленки были исследованы методами РФА, СЭМ, РФЭС и ААС. Результаты исследования полученных пленок даны в табл.22. Установлено, что основная кристаллическая фаза пленок это упорядоченный интерметаллид – объемно-центрированная кубическая фаза (табл.П7). Исследование морфологии пленок методом СЭМ на кремниевых подложках (рис.56) показало, что с повышением температуры осаждения увеличивается размер кристаллитов и степень сплошности пленки за счет слияния кристаллитов. Сравнение результатов с вакуумно-ультрафиолетовым (ВУФ) излучением и без показывает, что фото-стимуляция

значительного влияния на морфологию и скорость роста не оказывает. Однако при максимальной использованной температуре осаждения (400 °С) при использовании ВУФ наблюдается существенный рост толщины пленки за счет пористости (рис.57). Мы предполагаем, что при данных условиях происходит разложение прекурсора в газовой фазе, когда образующиеся наночастицы металла оседают на подложке, формируя пористые и неплотные слои. По данным РФЭС в пленке, полученной при 400°С с ВУФ содержание углеродных примесей составляет ~10 ат. % в толще пленки (рис.П3). Отметим, что из известного прекурсора $[Pd(L^2)_2Cu(L^2)_2]$ при ВУФ излучении получают менее пористые мелкозернистые пленки Pd-Cu сплавов, а соотношение металлов зависит от температуры осаждения.

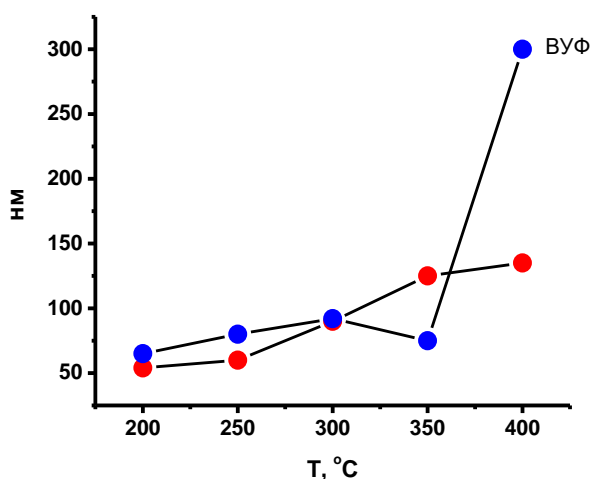


Рис. 57. График зависимости толщины пленки от температуры осаждения

Из рис. 58. видно, что при термической активации соотношение металлов в пленке практически не зависит от температуры осаждения, оставаясь ~1:1 при 250-400°С, тогда как для пленок из прекурсора $[Pd(L^2)_2Cu(L^2)_2]$ в тех же условиях соотношение металлов зависит от температуры осаждения [110]. Таким образом, для нового прекурсора ВУФ излучение больше влияет на состав, чем на структуру пленки, по крайней мере, до 400°С. Очевидно, что использование ВУФ излучения для фторированного прекурсора нецелесообразно, тогда как в пленках, полученных из нефторированного прекурсора, применение ВУФ-излучения улучшало морфологию.

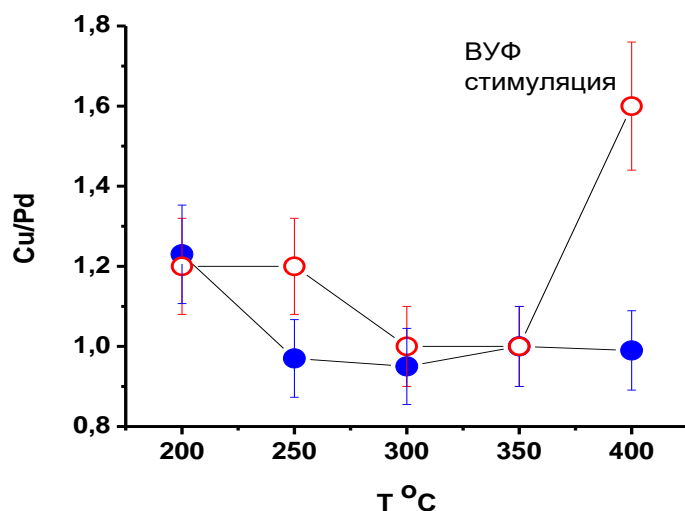


Рис. 58. Соотношение металлов в пленках по данным ААС, закрашенные символы – термическая активация, полые – ВУФ стимуляция.

Таким образом, модификация состава полученного нами прекурсора **14**- $[\text{Pd}(\text{L}^3)_2\text{Cu}(\text{hfac})_2]$ по сравнению с известным $[\text{Pd}(\text{L}^2)_2\text{Cu}(\text{L}^2)_2]$, выразившаяся в применении фторсодержащих лигандов при сохранении соотношения металлов в прекурсор, привело к тому, что:

(i) новый фторсодержащий гетеробиметаллический прекурсор более летучий, это в свою очередь позволило значительно снизить температуру испарителя: одно и то же значение давления паров для **14** – $[\text{Pd}(\text{L}^3)_2\text{Cu}(\text{hfac})_2]$ достигается при $T = 90^\circ\text{C}$, а для $[\text{Pd}(\text{L}^2)_2\text{Cu}(\text{L}^2)_2]$ $T = 130^\circ\text{C}$;

(ii) новый гетеробиметаллический прекурсор термически устойчив к диссоциации на монометалльные комплексы;

(iii) для нового гетеробиметаллического прекурсора состав пленок остается постоянным $\sim 1:1$ в пределах погрешности метода определения, т. е. соотношение металлов наследуется от прекурсора; ВУФ-облучение оказывает большее влияние на состав, чем на морфологию пленки, по крайней мере, до 400°C .

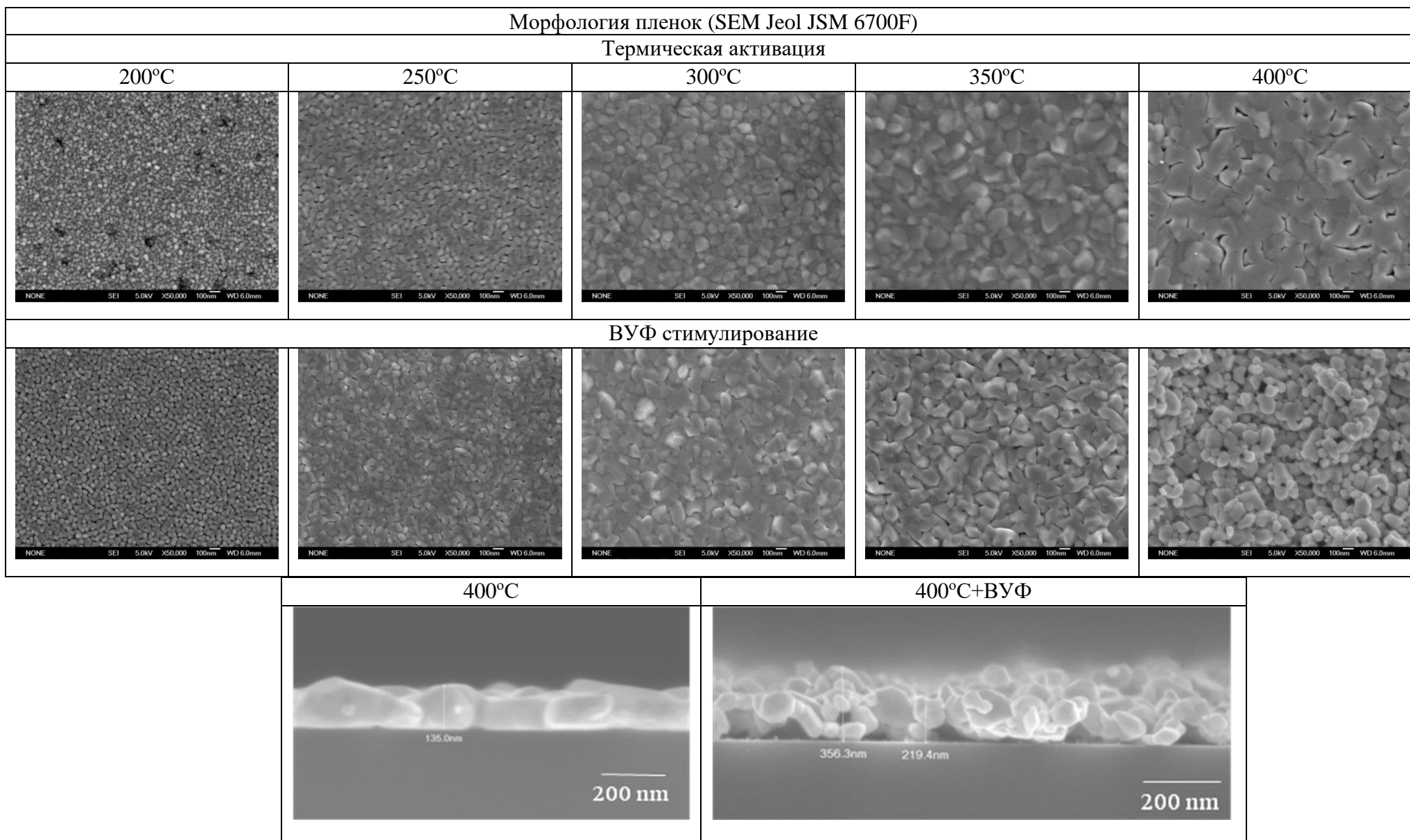
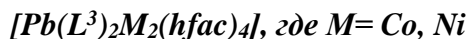


Рис. 56. Изображение поверхностей пленок медно-палладиевого сплава при различных $T_{\text{осаж}}$ и толщина пленок при 400°C

2.3.2. Получение и характеристика пленок, полученных из трехъядерных прекурсоров



Трехъядерные гетерометаллические комплексы **17** – $[\text{Pb}(\text{L}^3)_2\text{Co}_2(\text{hfac})_4]$ и **18** – $[\text{Pb}(\text{L}^3)_2\text{Ni}_2(\text{hfac})_4]$, были исследованы как CVD прекурсоры. По данным РФА основные кристаллические фазы пленок, полученных из **17**, это CoO , Co_3O_4 и PbF_2 . Отметим, что на кварцевых подложках происходит значительная диффузия материала пленки в аморфный SiO_2 , что выражается в значительном уширении пиков вплоть до образования одного сплошного гало, когда пленка слишком тонкая. При более высоких температурах пленки лучше окристаллизованы и дифрактограммы более интенсивные, особенно на кремниевых подложках. Элементный анализ пленок проведен с помощью энергодисперсионного анализа (ЭДА). Так как определение кислорода и углерода этим методом дает завышенные результаты (в состав пленки всегда домешивается состав подложки), то наиболее разумно в данном случае рассматривать отношение элементов в пленке, как показано на [рис.59](#), чтобы выяснить основные тенденции изменения состава пленки в зависимости от температуры осаждения. Основная тенденция в данном случае: содержание Co по отношению к Pb падает с увеличением температуры осаждения независимо от материала подложки. На кремниевых подложках содержание углерода и кислорода падает симбатно при повышении температуры осаждения. Это означает, что C и O происходят из одного источника, а именно из органической части прекурсора (лиганда). Таким образом, наблюдается типичная картина для пленки, получаемой при MOCVD, более чистые пленки получаются при увеличении температуры осаждения в кислороде. Такая тенденция соблюдается для всех полученных пленок. Содержание фтора в пленках мало и монотонно падает по мере увеличения температуры осаждения, что можно объяснить окислением материала пленки и более эффективным удалением остатков лигандов из пленки. Также следует отметить, что образование гетерометаллических фаз для Co/Pb системы не наблюдается. Кобальт образует оксидные фазы, а свинец фторидные.

Фазовый состав пленок, полученных из **18**, принципиально отличается от предыдущего случая. Здесь уже наблюдается образование гетерометаллических фаз. По данным РФА основные кристаллические фазы это NiO и NiPbF_6 . В отличие от Co/Pb системы, здесь содержание никеля в пленках увеличивается по мере увеличения температуры осаждения, хотя остальные тенденции по составу аналогичные. На SiO_2 подложках никеля становится больше, что можно объяснить значительной диффузией NiO в подложку из аморфного SiO_2 .

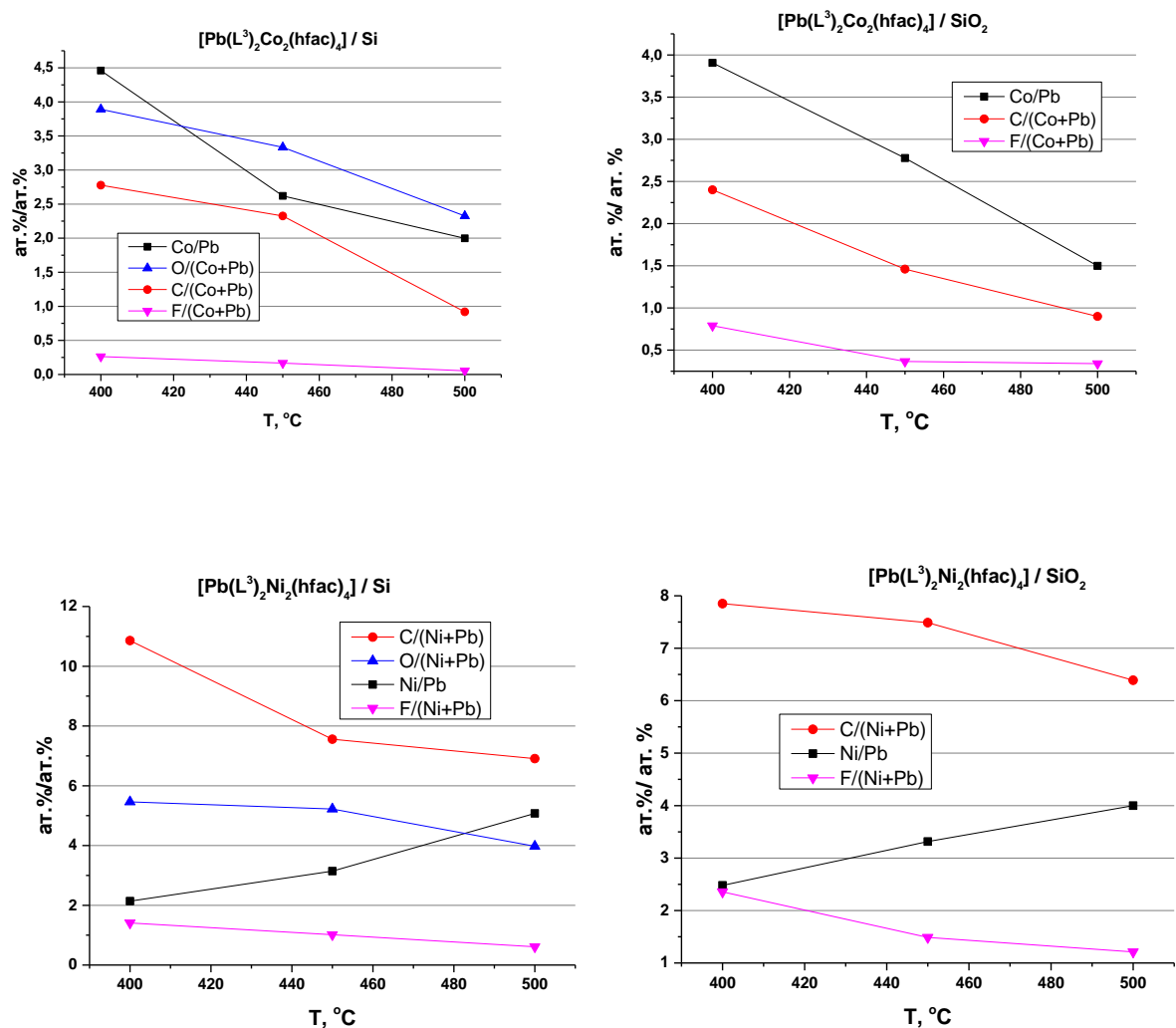


Рис. 59. Соотношение концентраций основных компонентов пленок, полученных из **17** – $[\text{Pb}(\text{L}^3)_2\text{Co}_2(\text{hfac})_4]$ и **18** – $[\text{Pb}(\text{L}^3)_2\text{Ni}_2(\text{hfac})_4]$ прекурсоров

Морфология поверхности пленок изучена с помощью СЭМ и наиболее интересные результаты представлены на рис.60. Ярко выраженная дендритная структура покрытий, полученных из **17**, свидетельствует о газофазном разложении прекурсора, что приводит к снижению содержания кобальта в пленке, как отмечалось выше. По мере увеличения температуры осаждения пленки становятся более плотные, так что под рыхлым верхним слоем постепенно образуется сплошная мелкокристаллическая пленка. При сильном увеличении видно, что дендриты имеют характерную инкапсулированную наноструктуру, которую можно изучить только специальными методами. Из прекурсора **18** получают более сплошные пленки, состоящие из мелкокристаллических гранул, что свидетельствует о том, что прекурсор разлагается преимущественно на поверхности подложки. При этом следует отметить, что при 450°C получается пленка с интересной структурой: укладка блоков NiPbF_6 фазы образует ячеистый мотив. При 500°C такая особенность структуры

пропадает, и пленка опять имеет гранулярное строение, что, по-видимому, связано с окислением материала пленки, т.е. оксидные фазы здесь преобладают.

Таким образом, впервые продемонстрировано использование новых летучих трехъядерных гетерометаллических прекурсоров, содержащих только дикетонатные лиганды, в процессах CVD. Установлено, что состав пленки зависит от комбинации металлов, входящих в состав прекурсора. При этом стехиометрия и фазовый состав зависят от термодинамической устойчивости компонентов пленки, характерных для конкретного металла в данных условиях. Методом MOCVD впервые получены композитные пленки состава $\text{CoO} + \text{PbF}_2$ и $\text{NiO} + \text{NiPbF}_6$. Такие композитные структуры могут быть перспективными объектами для исследований фотокаталитического разложения воды.

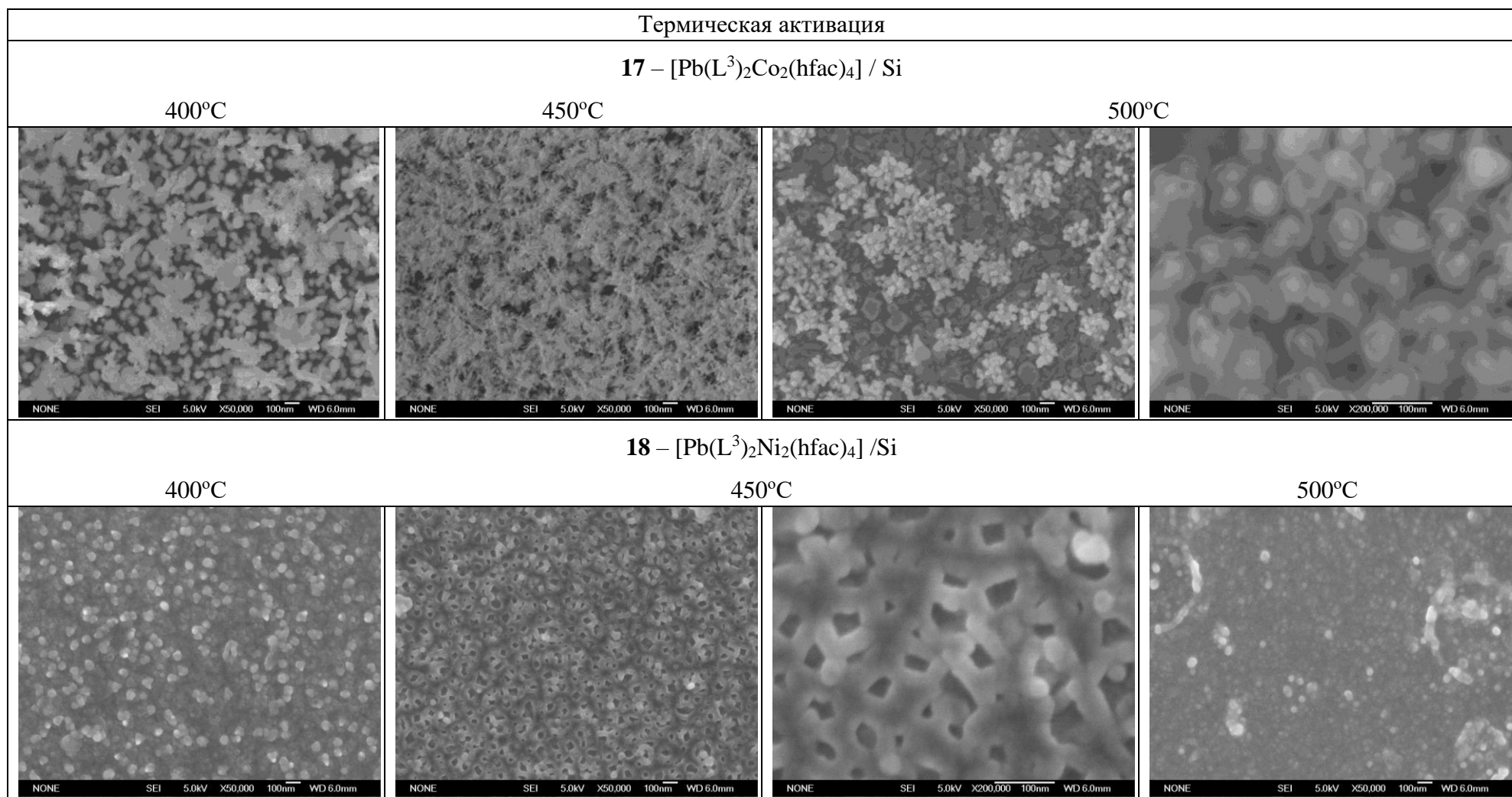


Рис. 60. Микрофотографии пленок (СЭМ), полученных из **17** – $[\text{Pb}(\text{L}^3)_2\text{Co}_2(\text{hfac})_4]$ и **18** – $[\text{Pb}(\text{L}^3)_2\text{Ni}_2(\text{hfac})_4]$ на кремниевых подложках

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Растворители и исходные реактивы

В работе использовались следующие растворители и исходные реактивы:

Ацетон, CH_3COCH_3 , $M_r = 58.08$ г/моль, $\rho = 0.7899$ г/см³, $T_{\text{кип.}} = 56.2^\circ\text{C}$, 99.7 %; ацетонитрил, CH_3CN , $M_r = 41.03$ г/моль, $\rho = 0.7875$ г/см³, $T_{\text{кип.}} = 81.6^\circ\text{C}$, 99.8 %; бензол, C_6H_6 , $M_r = 78.06$ г/моль, $\rho = 0.879$ г/см³, $T_{\text{кип.}} = 80.1^\circ\text{C}$, очистили перегонкой после сушки над CaCl_2 ; гептан, C_7H_{16} , $M_r = 100.07$ г/моль, $\rho = 0.6836$ г/см³, $T_{\text{кип.}} = 98.5^\circ\text{C}$; толуол, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, $M_r = 92.07$ г/моль, $\rho = 0.8669$ г/см³, $T_{\text{кип.}} = 110.6^\circ\text{C}$, дополнительно очистили перегонкой над металлическим Na; диметилформаид, $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$, $M_r = 73.09$ г/моль, $\rho = 0.9445$, $T_{\text{кип.}} = 153^\circ\text{C}$; этиловый спирт, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $M_r = 46.02$ г/моль, 96 %, $\rho = 0.7893$ г/см³, $T_{\text{кип.}} = 78.3^\circ\text{C}$; хлороформ, CHCl_3 , $M_r = 119.36$ г/моль, 99.5%, $\rho = 1.4832$ г/см³, $T_{\text{кип.}} = 61.1^\circ\text{C}$; углерод четыреххлористый, CCl_4 , $M_r = 153.81$ г/моль, 99.9 %, $\rho = 1.5950$ г/см³, $T_{\text{кип.}} = 76.7^\circ\text{C}$.

Ацетат никеля 4-водный, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $M_r = 248.73$ г/моль; ацетат цинка 2-водный, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $M_r = 219.43$ г/моль; ацетат натрия, CH_3COONa , $M_r = 59.02$ г/моль; сульфат марганца(II) 5-водный, $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $M_r = 241.01$ г/моль; нитрат свинца, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $M_r = 331.22$ г/моль; свежеприготовленный гидроксид свинца, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, (получен из нитрата свинца), $M_r = 241.2$ г/моль; гидроксид калия, KOH, $M_r = 56.1$ г/моль; гидроксид натрия, NaOH, $M_r = 39.99$ г/моль; хлорид лантаноидов, $\text{LnCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где Ln = La; Pr; Sm; Gd; Ho; хлорид кобальта, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $M_r = 237.82$ г/моль; хлорид марганца, MnCl_2 , $M_r = 125.84$ г/моль; хлорид никеля(II), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $M_r = 237.71$ г/моль, 98%; хлорид палладия, PdCl_2 , $M_r = 177.32$ г/моль; хлорид циркония (IV) безводный, ZrCl_4 , $M_r = 268.47$ г/моль; 1,1,1,5,5,5-гексафторпентан-2,4-дионат (гексафторацетилацетонат) натрия, $\text{Na}(\text{hfac})_2$, $M_r = 230.04$ г/моль, 97 %.

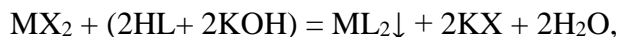
2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дион, Hdpm , $M_r = 184.11$ г/моль, 99.5 %; 2-метокси-2,6,6-триметилгептан-3,5-дион, HL^2 , $M_r = 200.11$ г/моль, 99.5 %; 1,1,1-трифтор-5-метокси-5-метилгексан-2,4-дион, HL^3 , $M_r = 212.08$ г/моль, 97 %; 1,1,1,5,5,5-гексафторпентан-2,4-дион (гексафторацетилацетон), Hhfa , $M_r = 208.05$ г/моль, 99 %.

Использованные известные β -дикетонаты металлов были синтезированы согласно методике описанной в работах, соответственно: $\text{Cu}(\text{L}^3)_2$ [50], $\text{Pd}(\text{L}^3)_2$ [53], $\text{Pb}(\text{hfac})_2$ [124], $\text{Co}(\text{hfac})_2$ и $\text{Ni}(\text{hfac})_2$ [125], комплексы сублимируются при 160°C , 120°C , 130°C , 105°C , 130°C , соответственно.

Все полученные комплексы очищали перекристаллизацией из органического растворителя (CHCl_3 , CH_3COCH_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и пр.) и вакуумной градиентной сублимацией ($p \sim 10^{-2} - 10^{-3}$ Торр).

3.2. Синтез монометалльных метокси-замещенных β-дикетонатов Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II), Mn(III), Fe(III), Zr(IV)

Синтез комплексов бис-бета-дикетонатных комплексов **2**, **4-8**- ML_2 проводили по схеме:



где MX_2 – соль соответствующего металла, HL – соответствующий дикетон (2-метокси-2,6,6-триметилгептан-3,5-дион, HL^2 ; 1,1,1-трифтор-5-метокси-5-метилгексан-2,4-дион, HL^3), взятый в избытке 10 %.

Синтез $Mn(L^3)_2$ (2). К раствору 1.23 г (5.1 ммоль, 10 % изб.) $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ (чда) в 100 мл воды добавили 100 мг аскорбиновой кислоты, затем по каплям добавили раствор 2 г (9.4 ммоль) HL^3 и 0.53 г (9.4 ммоль) KOH в 50 мл этанола. При этом наблюдалось изменение цвета раствора на жёлтый, затем происходило образование осадка. Синтез вели при постоянном перемешивании реакционной смеси. Объем реакционной смеси довели водой до 350 мл, затем её нагрели до 50°C. Образовавшийся осадок отфильтровали, перекристаллизовали из хлороформа, высушили при пониженном давлении. Полученный продукт: стеклообразная масса, после растирания - порошок желтого цвета. Выход 35 % (0.8 г). Очищали сублимацией при 160°C. Рассчитано для $C_{16}H_{20}F_6O_6Mn$, %: C, 40.3; H, 4.2; F, 23.9, найдено, %: C, 41.1; H, 4.4; F, 24.2. Масс-спектрометрия (70 эВ), m/z (интенсивность, %): 828 [$Mn_2(L^3)_4 - C_4H_9 - CF_3$]⁺ (100).

Синтез $Co(L^3)_2$ (4). Навеску 0.62 г (2.6 ммоль, 10 % изб.) $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ растворили в 40 мл этанола. Затем по каплям добавили спиртовый раствор лиганда 1 г (4.7 ммоль) HL^3 и водный раствор 0.26 г (4.6 ммоль) KOH при перемешивании, окраска реакционной смеси изменяется на светло-красный. Продукт высаживали насыщенным раствором NaCl. Высушенный продукт - порошок розового цвета. Выход 34 % (0.38 г). $T_{субл.} = 130^\circ C$. Рассчитано для $C_{16}H_{20}F_6O_6Co$, %: C, 39.6; H, 3.8, F, 23.9. найдено C, 39.9; H, 4.2, F, 24.7. Масс-спектрометрия (70 эВ), m/z (интенсивность, %): 962 [$^{59}Co_2(L^3)_4$]⁺ (10), 751 [$^{59}Co_2(L^3)_3$]⁺ (86), 649 [$^{59}Co_2(L^3)_2COCCF_3$]⁺ (15), 481 [$^{59}Co(L^3)_2$]⁺ (86), 435 (21), 412 [$^{59}Co(L^3)_2 - CF_3$]⁺ (79), 238 [$^{59}CoL^3 - CH_4O$]⁺ (100).

Синтез $Ni(L^2)_2$ (5). К раствору 1.2 г (4.8 ммоль, 10 % изб.) ацетата никеля $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (чда) в 50 мл этанола по каплям добавили при перемешивании раствор 1.7 г (8.5 ммоль) HL^2 и 0.48 г (8.5 ммоль) KOH в минимальном количестве воды. Образовавшийся осадок светло-зелёного цвета отфильтровали, высушили на воздухе, перекристаллизовали из хлороформа. Порошок светло-зеленого цвета. Выход 51 % (1.2 г). Очищали сублимацией при 135°C. Рассчитано для $C_{22}H_{38}O_6Ni$, %: C, 57.7; H, 8.3; найдено, %: C, 56.1; H 8.3. $T_{пл.} = 165/168^\circ C$ (столик Кёфлера/ДТА). Масс-спектрометрия (70 эВ), m/z

(интенсивность, %): 456 [$^{58}\text{Ni}(\text{L}^2)_2$] $^+$ (96), 425 [$\text{Ni}(\text{L}^2)_2 - \text{CH}_3\text{O}$] $^+$ (12), 399 [$^{58}\text{Ni}(\text{L}^2)_2 - \text{C}_4\text{H}_9$] $^+$ (100), 383 [$^{58}\text{Ni}(\text{L}^2)_2 - \text{C}_4\text{H}_9\text{O}$] $^+$ (36), 352 [$^{58}\text{Ni}(\text{L}^2)_2 - \text{C}_4\text{H}_9\text{O} - \text{CH}_3\text{O}$] $^+$ (36), 329 (24), 225 [$^{58}\text{NiL}^2 - \text{CH}_4\text{O}$] $^+$ (28), 198 [$^{58}\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_9\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$)] $^+$ (20), 184 [$^{58}\text{NiL}^2 - \text{C}_4\text{H}_9\text{O}$] $^+$ (32), 168 [$^{58}\text{NiCOCCOC}(\text{CH}_3)_2$] $^+$ (20). ^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3 , 25°C): δ 5.77 (2H, w, $\gamma\text{-CH}$), 3.13 (6H, w, $-\text{OCH}_3$), 1.17 (12H, w, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.01 (18H, w, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

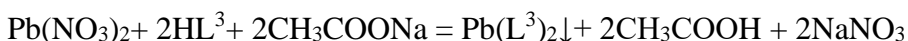
Синтез $\text{Ni}(\text{L}^3)_2$ (6). Навеску 1.1 г (4.4 ммоль, 10 % изб.) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (чда) растворили в 50 мл этанола. К полученному раствору добавили по каплям раствор 1.7 г (8.2 ммоль) HL^3 в 25 мл этанола. Затем в реакционную смесь по каплям добавили 0.46 г (8.2 ммоль) KOH , растворенного в минимальном количестве воды. Синтез проводили при постоянном перемешивании. Добавлением воды объем реакционной смеси довели до 300 мл, после чего реакционную смесь подогрели до 50°C, при этом наблюдалось образование осадка зеленого цвета. Осадок отфильтровали и высушили на воздухе, затем перекристаллизовали из хлороформа и высушили в вакууме. Полученный продукт - стеклообразная масса, после растирания - порошок зеленого цвета. Выход 52 % (1 г). Очищали сублимацией при 160°C. Рассчитано для $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{F}_6\text{O}_6\text{Ni}$, %: С, 39.9; Н, 4.2; F, 23.7; найдено, %: С, 40.3; Н, 4.2; F, 24.2. Масс-спектрометрия (70 эВ): m/z (интенсивность, %): 846 [$^{58}\text{Ni}_2(\text{L}^3)_4 - 2\text{C}_4\text{H}_9$] $^+$ (100).

Синтез $\text{Zn}(\text{L}^2)_2$ (7). К навеске 0.6 г (2.7 ммоль, 10 % изб.) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (чда) в 50 мл воды добавили 1 г (5 ммоль) HL^2 и 0.2 г (5 ммоль) NaOH в 15 мл этанола. Наблюдается осаждения осадка белого цвета. Образовавшийся осадок отфильтровали, сушили при комнатной температуре. Порошок белого цвета. Выход 50 % (0.6 г). Очищали сублимацией при 130 °С. $T_{\text{пл.}} = 89^\circ\text{C}$. Рассчитано для $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_6\text{Zn}$, %: С, 56.9; Н, 8.2; найдено, %: С 57.2; Н 9. Масс-спектрометрия (70 эВ), m/z (интенсивность, %): 462 [$^{65}\text{Zn}(\text{L}^2)_2$] $^+$ (6), 431 [$^{65}\text{Zn}(\text{L}^2)_2 - \text{CH}_3\text{O}$] $^+$ (11), 405 [$^{65}\text{Zn}(\text{L}^2)_2 - \text{C}_4\text{H}_9$] $^+$ (100), 389 [$^{65}\text{Zn}(\text{L}^2)_2 - \text{C}_4\text{H}_9\text{O}$] $^+$ (92), 374 [$^{65}\text{Zn}(\text{L}^2)_2 - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{CH}_3\text{O}$] $^+$ (13), 358 [$^{65}\text{Zn}(\text{L}^2)_2 - \text{C}_4\text{H}_9\text{O} - \text{CH}_3\text{O}$] $^+$ (13), 332 [$^{65}\text{Zn}(\text{L}^2)_2 - \text{C}_4\text{H}_9\text{O} - \text{C}_4\text{H}_9$] $^+$ (15), 316 [$^{65}\text{Zn}(\text{L}^2)_2 - 2\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$] $^+$ (10), 247 [$^{65}\text{ZnL}^2 - \text{CH}_4$] $^+$ (5), 232 [$^{65}\text{ZnL}^2 - \text{CH}_3\text{O}$] $^+$ (8), 206 [$^{65}\text{ZnL}^2 - \text{C}_4\text{H}_9$] $^+$ (6), 190 [$^{65}\text{ZnL}^2 - \text{C}_4\text{H}_9\text{O}$] $^+$ (9). ^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3 , 25°C): δ 6.04 и 6.02 (2H, s+s, $\gamma\text{-CH}$), 3.26 и 3.23 (6H, s+s, $-\text{OCH}_3$), 1.36 и 1.37 (12H, s+s, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.195 и 1.19 (18H, s+s, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

Синтез $\text{Zn}(\text{L}^3)_2$ (8). К навеске 0.62 г (2.8 ммоль, 20 % изб.) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (чда) в 20 мл этанола добавили 1 г (4.7 ммоль) HL^3 и 0.26 г (4.7 ммоль) KOH в 25 мл этанола. После добавления воды наблюдалось помутнение реакционной смеси. По мере испарения растворителя происходило образование прозрачных игольчатых кристаллов. Осадок декантировали и высушили при комнатной температуре, затем очистили вакуумной сублимацией при 120°C. Порошок белого цвета. Выход 35 % (0.4 г). Рассчитано для

$C_{16}H_{20}F_6O_6Zn$, %: С, 39.4; Н, 4.1; F, 23.4; найдено, %: С, 39.9; Н, 4.5; F, 24.1. Масс-спектрометрия (70 эВ), m/z (интенсивность, %): 761 $[^{65}Zn_2(L^3)_3]^+$ (2), 661 $[^{65}Zn_2(L^3)_3 - CF_3 - CH_3O]^+$ (37), 486 $[^{65}Zn(L^3)_2]^+$ (45), 470 $[^{65}Zn(L^3)_2 - CH_4]^+$ (21), 438 (43), 417 $[^{65}Zn(L^3)_2 - CF_3]^+$ (100), 384 (15), 244 $[^{65}ZnL^3 - CH_3O]^+$ (19). 1H ЯМР (500 МГц, $CDCl_3$, 25°C): δ 6.18 (2H, s, γ -CH), 3.24 (6H, s, -OCH₃), 1.36 (12H, s, -C(CH₃)₂). ^{19}F ЯМР (470 МГц, $CDCl_3$, 25 °C, $CClF_3$): δ 75.99 (s, -CF₃).

Синтез $Pb(L^3)_2$ (11). *Способ 1* – из водно-спиртовой среды:



Навеску 1.02 г (3.1 ммоль, 30 % изб.) $Pb(NO_3)_2$ и 0.5 г (6.1 ммоль) CH_3COONa растворили в 50 мл воды. Затем по каплям добавляли 1г (4.7 ммоль) спиртовой раствор лиганда при постоянном перемешивании. Наблюдала образование творожистого осадка белого цвета. Реакционную смесь фильтровали через бумажный фильтр. Осадок сушили при комнатной температуре. Продукт в виде бесцветных кристаллов выделен после перекристаллизации из хлороформа. Выход 23 % (0.34 г).

Способ 2 – из органического растворителя: $Pb(OH)_2 + 2HL^3 = Pb(L^3)_2 + H_2O$

Навеску 2.4 г (9.9 ммоль, избыток 100 %) свежеприготовленного $Pb(OH)_2$ поместили в круглодонную колбу, снабженную насадкой Сокслета и обратным холодильником. Прибавили раствор лиганда (2.1 г, 9.9 ммоль) в бензоле 50 мл. Реакционную смесь кипятили в течение 3 ч. Затем реакционную смесь охладили, отфильтровали от непрореагировавшего $Pb(OH)_2$. Растворитель отогнали. Продукт - стеклующаяся желтоватая масса, после перетирания - белый порошок. Выход 95% (2.9 г). Очищали сублимацией при $T_{субл.} = 130^\circ C$. Сублимат – кристаллическое вещество. Рассчитано для $C_{16}H_{20}F_6O_6Pb$, %: С, 30.5; Н, 3.2; F, 18.1; найдено: С, 29.9; Н, 3.0; F, 18.5. $T_{пл} = 135/134^\circ C$ (столик Кёфлера/ДТА). Масс-спектрометрия (70 эВ), m/z (интенсивность, %): 1049(2) $[Pb_2(L^3)_3]^+$, 897(4) $[(L^3)_2Pb_2OCH(CH_3)_2]^+$, 630(2) $[Pb(L^3)_2]^+$, 600(7) $[Pb(L^3)_2 - OCH_2]^+$, 557(4) $[Pb(L^3)_2 - C(CH_3)_2OCH_3]^+$, 492(3) $[L^3PbOCH_2CH(CH_3)_2]^+$, 419(100) $[PbL^3]^+$, 387(24) $[PbL^3 - CH_3OH]^+$, 239(30) $[PbOCH_3]^+$, 227(7) $[PbF]^+$, 208(21) $[Pb]^+$. 1H ЯМР (500 МГц, $CDCl_3$, 25°C): δ 6.08 (2H, s, γ -CH), 3.23 (6H, s, -OCH₃), 1.33 (12H, s, -C(CH₃)₂). ^{13}C ЯМР (125.7 МГц, $CDCl_3$, 25 °C): δ 203.3 ($>C=O$), 170.4 (q, $^2J_{C-F} = 32$ Гц, $F_3C-C=O$), 120.4 (q, $J_{C-F} = 280$ Гц, -CF₃), 93.9 (γ -CH), 81.4 (-C(CH₃)₂OCH₃), 51.5 (-OCH₃), 23.9 (-C(CH₃)₂OCH₃). ^{19}F ЯМР (470 МГц, $CDCl_3$, 25 °C, $CClF_3$): δ 75.42 (m, w= 22 Гц, -CF₃).

Синтез $Mn(L^2)_3$ (1). К раствору 0.84 г (6.7 ммоль) $MnCl_2$ в 50 мл этанола добавили по каплям спиртовой раствор HL^2 (2 г, 10 ммоль) в течение 3 мин, затем водный раствор KOH (0.37 г, 6.7 ммоль). Наблюдалось потемнение реакционной смеси и образование осадка черного цвета. Осадок отфильтровали, высушили на воздухе и перекристаллизова-

ли из хлороформа. Выход 100 % (2.2 г). Рассчитано для $C_{33}H_{57}O_9Mn$, %: С, 60.7; Н, 8.7; найдено, %: С, 60.5; Н, 8.9. $T_{\text{субл.}} = 135^\circ\text{C}$. $T_{\text{пл.}} = 194^\circ\text{C}$ (столик Кёфлера). Масс-спектрометрия (70 эВ), m/z (интенсивность, %): 652 $[Mn(L^2)_3]^+$ (25), 453 $[Mn(L^2)_2]^+$ (100), 396 $[Mn(L^2)_2 - C_4H_9]^+$ (23), 380 $[Mn(L^2)_2 - C(CH_3)_2OCH_3]^+$ (19), 348 (10), 223 $[MnL^2 - CH_3O]^+$ (23).

Синтез $Fe(L^3)_3$ (2). Предварительно растворили 3г аскорбиновой кислоты в 50мл воды, затем к этому раствору добавили навеску 1.44 г (4.7 ммоль, 10 % изб.) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Спиртовой раствор 2 г (9.4 ммоль) лиганда HL^3 и 0.53 г (9.4 ммоль) щелочи КОН добавили по каплям при постоянном перемешивании к раствору соли железа. Реакционная смесь окрашивается в кроваво-красный цвет. Объем реакционной смеси довели водой до 300мл, наблюдается образование осадка. Осадок отфильтровали, высушили, перекристаллизовали из смеси хлороформа и гептана. После испарения растворителей образуется вязкий, маслообразный осадок. После перекристаллизовали из этанола, образуется мелкокристаллический продукт. Сублимировали полученный продукт при температуре 120-130°C. Выход: 54% (0.706 г). Рассчитано для $C_{24}H_{30}F_9O_9Fe$, %: С, 41.8; Н, 4.4; F, 24.8; найдено, %: С 42,0; Н 4.7; F 25.2. $T_{\text{пл.}} = 73^\circ\text{C}$ (столик Кёфлера).

$[Fe(L^3)_2OEt]_2$ (12). Рассчитано для $C_{18}H_{25}F_6O_7Fe$, %: С, 41.3; Н, 4.8; F, 21.8; найдено, %: С 41.5; Н 5.1; F 22.2. $T_{\text{исп.}} = 130^\circ\text{C}$.

При перекристаллизации **12** из изопропилового спирта происходит обмен лигандами с образованием **$[Fe(L^3)_2O^iPr]_2$ (13)**. Рассчитано для $C_{19}H_{27}F_6O_7Fe$, %: С, 42.5; Н, 5.0; F, 21.2; найдено, %: С 42.8; Н 5,1; F21.7. $T_{\text{исп.}} = 130^\circ\text{C}$.

Синтез $Zr(L^2)_4$ (9). К навеске 0.58 г $ZrCl_4$ (2.5 ммоль) в 9 мл этанола добавили 2 г (10 ммоль) дикетона HL^2 и 0.3 г (7.5 ммоль) NaOH в 5 мл этанола, при этом появился белый осадок. После 30 мин. перемешивания pH реакционной смеси довели до 6, добавляя по каплям насыщенный раствор NaOH в этаноле. После перемешивания в течение 3-х часов осадок отфильтровали, высушили в токе воздуха. Выход: 1.12 г (50 %). Продукт очищали сублимацией при температуре 200°C. Рассчитано для $ZrC_{44}H_{76}O_{12}$, %: С, 59.5, Н, 8.6; найдено, %: С, 59.6, Н, 8.7. 1H ЯМР (500 МГц, $CDCl_3$, 25 °C): δ 6.05 (1H, s, γ -CH), 3.24 (3H, s, $-OCH_3$), 1.29 (6H, s, $-C(CH_3)_2$), 1.12 (9H, $-C(CH_3)_3$).

Синтез $Zr(L^3)_4$ (10). Навеску 0.3 г (1.28 ммоль) безводного $ZrCl_4$ (10 % избыток) растворили в 100 мл CCl_4 в круглодонной колбе снабженной обратным холодильником. Затем при перемешивании добавили 1 г (4.7 ммоль) HL^3 , растворенный в CCl_4 , Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником при перемешивании в течение 14 часов. Декантировали непрореагировавший $ZrCl_4$. Перекристаллизованный комплекс очищали вакуумной сублимацией при 130°C. Выход 79 % (0.87 г). Рассчитано для $C_{32}H_{40}L_4O_{12}Zr$,

%, С 41.1; Н 4.3; F 24.4; найдено, %: С 42.2; Н 4.5; F 24.8. $T_{пл.} = 159^{\circ}\text{C}$ (столик Кёфлера). Масс-спектрометрия (70 эВ): m/z (интенсивность, %): $[\text{Zr}(\text{L}^3)_3]^+$ $M_r(<0.5)$; $[\text{F}]^+$ 19 (>90); $[\text{Zr}(\text{L}^3)_n\text{-OCH}_3]^+$ и $[\text{Zr}(\text{L}^3)_n+\text{OCH}_3]^+$ (≤ 10). ^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3 , 25°C): δ 6.52 (2H, s, $\gamma\text{-CH}$), 3.25 (3H, s, $-\text{OCH}_3$), 1.33 (12H, s, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$). ^{19}F ЯМР (470 МГц, CDCl_3 , 25°C , CClF_3): δ 75.68 (s, $-\text{CF}_3$).

$[\text{Ni}(\text{L}^2)(\text{dpm})]_2$ (16). При сокристаллизации 0.1 г (0.216 ммоль) $\text{Cu}(\text{L}^2)_2$ и 0.092 г (0.216 ммоль) $\text{Ni}(\text{dpm})_2$ в толуоле образуется двухфазная система из синих и зеленых кристаллов, которую разделили сублимацией. Менее летучая зеленая фаза была перекристаллизована из толуола. Рассчитано для $\text{Ni}_2\text{C}_{44}\text{H}_{76}\text{O}_{10}$, %: С, 59.9; Н, 8.6; найдено, %: С, 60.1; Н, 8.8; $T_{\text{субл.}} = 150^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{пл.}} (\text{ДТА}) = 161^{\circ}\text{C}$. Масс-спектрометрия (70 эВ): m/z (интенсивность, %): 456 $^{58}\text{Ni}(\text{L}^2)_2^+$ (48), 440 $[\text{NiL}^2(\text{dpm})]^+$ (45), 424 $[\text{Ni}(\text{dpm})_2]^+$ (33), 399 $[\text{NiL}^2(\text{COCHCOCH}_4\text{H}_9\text{O})]^+$ (49), 383 $[\text{NiL}^2(\text{dpm}) - \text{C}_4\text{H}_9]^+$ (85), 367 $[\text{Ni}(\text{dpm})(\text{C}_4\text{H}_9\text{COCHCO})]^+$ (100), 352 $[\text{Ni}(\text{COCHCOCH}_4\text{H}_9)(\text{C}_4\text{H}_9\text{COCHCO}(\text{CH}_3)_2)^+$ (23), 314 $[\text{NiL}^2(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})]^+$ (23), 242 $[\text{Ni}(\text{dpm})]^+$ (26), 225 $[\text{NiC}_4\text{H}_9\text{COCCOC}(\text{CH}_3)_2]^+$ (26), 197 $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_9\text{COCC}(\text{CH}_3)_2)^+$ (21), 184 $[\text{NiCOCHCOCH}_4\text{H}_9]^+$ (56), 168 $[\text{NiCCHCOCH}_4\text{H}_9]^+$ (36).

$[\text{La}(\text{dpm})_2(\text{L}^2)]_2$ (25). При сокристаллизации 0.067 г (0.145 ммоль) $\text{Cu}(\text{L}^2)_2$ и 0.1 г (0.145 ммоль) $\text{La}(\text{dpm})_3$ в толуоле образуется на стенках фаза фиолетового цвета, а на дне белые кристаллы. После отгонки в градиентной печи фиолетовой фазы (160°C), оставшееся в лодочке вещество белого цвета пересублимировали при температуре 200°C . Рассчитано для $\text{C}_{33}\text{H}_{60}\text{O}_7\text{La}$, %: С, 56.3; Н, 8.0; найдено, %: С, 57.1; Н, 7.8.

$[\text{La}(\text{L}^3)_2(\text{dpm})]_2$ (26) образуется при сокристаллизации монометокси-замещенных бета-дикетонатных комплексов $\text{M}(\text{L}^3)_2$ (где $\text{M} = \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Ni}$) с $\text{La}(\text{dpm})_3$. Выделение проводили аналогично вышеописанному комплексу $[\text{La}(\text{dpm})_2(\text{L}^2)]_2$.

а) Сокристаллизация 0.070 г (0.144 ммоль) $\text{Cu}(\text{L}^3)_2$ и 0.1 г (0.144 ммоль) $\text{La}(\text{dpm})_3$ в смеси толуол+ хлороформ дала двухфазную систему: фиолетовый медный комплекс $\text{Cu}(\text{dpm})_2$ (отгоняли в градиентной печи) и белые кристаллы разнолигандного лантанового комплекса, который пересублимировали при $T = 200^{\circ}\text{C}$.

б) При сокристаллизации 0.069 г (0.144 ммоль) $\text{Mn}(\text{L}^3)_2$ и 0.1 г (0.144 ммоль) $\text{La}(\text{dpm})_3$ в 5 мл толуола наблюдали изменение окраски раствора желтого на коричневый, процесс происходил мгновенно при перемешивании двух растворов. Коричневую массу (пасту), образовавшуюся при высыхании растворителя в потоке азота, перекристаллизовали из гептана, получили смесь, состоящую из коричневого мелкокристаллического продукта и белых кристаллов. Коричневый продукт – $\text{Mn}(\text{dpm})_3$, а белые кристаллы $[\text{Ln}(\text{dpm})(\text{L}^3)]_2$.

в) При сокристаллизации 0.07 г (0.144 ммоль) $\text{Ni}(\text{L}^3)_2$ и 0.1 г (0.144 ммоль) $\text{La}(\text{dpm})_3$ в 5 мл толуола после высыхания растворителя получили синюю стеклообразную массу.

После перекристаллизации из гептана, на стенках получили пурпурные, а на дне – бесцветные ромбические кристаллы. Продукт растворили в гептане. Нерастворимые в гептане бесцветные кристаллы отделили фильтрованием, затем растворили в толуоле для дальнейшей перекристаллизации. Обе полученные фракции были очищены вакуумной сублимацией: пурпурная фаза сублимируется при $T = 150^{\circ}\text{C}$, а бесцветная - при $T = 200^{\circ}\text{C}$. РФА показал, что бесцветные ромбические кристаллы - это лантановый димер, а пурпурные кристаллы - $\text{Ni}(\text{dpm})_2$. Рассчитано для $\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}_8\text{F}_6\text{La}$, %: С, 43.5; Н, 5.2; F, 15.3; найдено, %: С, 43.8; Н, 5.4; F, 16.1. $T_{\text{пл.}} = 185\text{-}190/187^{\circ}\text{C}$ (столик Кёфлера/ДТА).

$\text{La}(\text{L}^3)_3$ (27). Комплекс был получен при сокристаллизации в системах: $\text{Cu}(\text{L}^3)_2 + \text{La}(\text{dpm})_3$ в соотношении 3:2 и $\text{Cu}(\text{L}^3)_2 + [\text{La}(\text{L}^3)_2(\text{dpm})]_2$ 1:1. Для этого растворили 0.1г (0.068 ммоль) $\text{Cu}(\text{L}^3)_2$ и 0.94г (0.068 ммоль) $\text{La}(\text{dpm})_3$ в толуоле по мере высыхания растворителя наблюдается образование смеси белой и темно-фиолетовой фаз. Основная часть темно-фиолетовой медной фазы разделили растворением в гептане, остальную часть разделили вакуумной сублимацией при 150°C . Белая фаза сублимировали при 200°C . Данные РСА показали, что это лантановый димер состава: $\text{La}(\text{L}^3)_3$. Такой же димер был получен при сокристаллизации 0.1г (0.068 ммоль) $\text{Cu}(\text{L}^3)_2$ и 0.306г (0.068 ммоль) $[\text{La}(\text{L}^3)_2(\text{dpm})]_2$ (1:1) в толуоле. Рассчитано для $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_9\text{F}_9\text{La}$, %: С 34.3, Н 3.9, F 22.1; найдено, %: С 35.4.8, Н 4.3, F 23.5. $T_{\text{пл.}} = 225\text{-}229/224^{\circ}\text{C}$ (столик Кёфлера/ДТА). ^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3 , 25°C): δ 6.10 (2H, w, $\gamma\text{-CH}$, внешний), 5.51 (4H, w, $\gamma\text{-CH}$, внутренний), 3.61 (6H, w, $-\text{OCH}_3$, внешний), 3.20 (12H, s, $-\text{OCH}_3$, внутренний), 1.31 (36H, s, $-(\text{CH}_3)_2$) ^{19}F ЯМР (470 МГц, C_6D_6 , 25°C , CClF_3 – эталон): δ 75.78 и 76.22 в соотношении 1:2 дл внешних и внутренних CF_3 -групп.

3.3. Синтез гетерометаллических комплексов с β -дикетонатами металлов

Гетерометаллические комплексы получили по схеме, представленной на [рис.77](#). Для роста кристаллов использовалась специальная ячейка, в которую помещался цилиндрический сосуд объемом 20-30 мл с раствором компонентов. Через закрытую ячейку продували сухой азот до полного испарения растворителя.

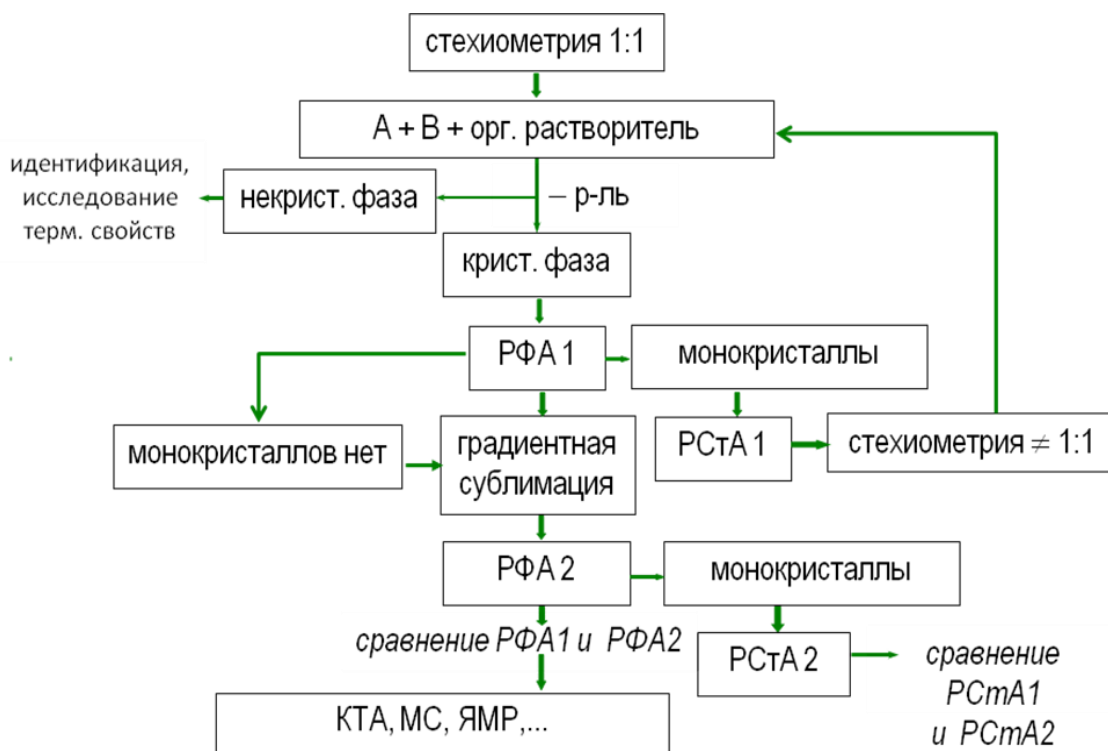


Рис. 61. Схема получения гетерометаллических соединений методом сокристаллизации

3.3.1. Синтез гетерометаллических комплексов с монометокси-замещенными β -дикетонатами металлов

$[\text{Pb}(\text{L}^3)_2\text{M}_2(\text{hfac})_4]$, где $\text{M} = \text{Co}$ (**17**), Ni (**18**). Исходные комплексы брали в молярном соотношении 1:2. Навеску $\text{Co}(\text{hfac})_2$ или $\text{Ni}(\text{hfac})_2$ нагревали в хлороформе до полного растворения. Раствор $\text{Pb}(\text{L}^3)_2$ в толуоле осторожно выливается поверх раствора гексафторацетилацетоната переходного металла. По мере испарения растворителя образуется трехъядерный гетерометаллический комплекс $[\text{Pb}(\text{L}^3)_2\text{M}_2(\text{hfac})_4]$, где $\text{M} = \text{Co}$ или Ni . Никелевый комплекс имеет зеленый цвет, а кобальтовый – розовый. Монокристаллы для РСА выращены вакуумной сублимацией в градиентной печи. Рассчитано для $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{O}_{14}\text{F}_{30}\text{PbCo}_2$, %: С, 27.4; Н, 1.5; F, 36.2; найдено, %: С, 27.9; Н, 1.6; F, 36.8. Рассчитано для $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{O}_{14}\text{F}_{30}\text{PbNi}_2$, %: С, 27.4; Н, 1.5; F, 36.2; найдено, %: С, 28.1; Н, 1.6; F, 36.9. $T_{\text{пл}}$ (ДТА) = 163°C, $T_{\text{субл.}}$ = 150°C (**17**). $T_{\text{субл.}}$ = 160°C, $T_{\text{пл}}$ (ДТА) = 195°C (**18**).

$[\text{транс-Cu}(\text{L}^3)_2(\text{Pb}(\text{hfac})_2)_2]$ (**19**). При сокристаллизации 0.1 г (0.206 ммоль) *транс*- $\text{Cu}(\text{L}^3)_2$ и 0.128 г (0.206 ммоль) $\text{Pb}(\text{hfac})_2$ и обратной системы, 0.1 г (0.209 ммоль) $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ и 0.130 г (0.209 ммоль) $\text{Pb}(\text{L}^3)_2$ из смеси толуол+гептан получили две фазы: зелено-голубые и синие кристаллы, которые кристаллизуются отдельно. РСА монокристаллов показал, что структурными единицами гетерометаллического комплекса являются трехъядерные центросимметричные молекулы состава $[\text{транс-Cu}(\text{L}^3)_2(\text{Pb}(\text{hfac})_2)_2]$. Рассчитано для $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{F}_{30}\text{O}_{14}\text{Pb}_2\text{Cu}$ (%), %: С, 25.0; Н, 1.4; F, 32.9; найдено, %: С, 24.3; Н, 1.0; F, 32.0. $T_{\text{пл}}$ (ДТА) = 118°C. $T_{\text{субл.}}$ = 110°C.

[*транс*-Cu(L¹)₂Pb(hfac)₂]_n. (20). При сокристаллизации 0.1 г (0.265 ммоль) *цис*-Cu(L¹)₂ и 0.164 г (0.265 ммоль) Pb(hfac)₂ из смеси растворителя толуол+гептан получили синие кристаллы. Рассчитано для C₂₆H₂₈F₁₂O₁₀PbCu, %: С, 31.3; Н, 2.8; F, 22.8; найдено, %: С 30.7; Н, 2.0; F, 21.8. T_{пл.}(ДТА) = 145°C. T_{субл.} = 120°C.

[Pd(L³)₂Cu(hfac)₂] (14). 0.1 г Pd(L³)₂ (0.189 ммоль) и 0.09 г Cu(hfac)₂ (0.189 ммоль) одновременно растворили в 5 мл толуола. После растворения комплексов поверх раствора осторожно налили слой гептана (~ 5 мл) (по возможности не смешивая слои). По мере испарения растворителя происходило образование желто-зеленых кристаллов. Комплекс очищали вакуумной сублимацией при T = 90°C. Рассчитано для C₂₆H₂₂F₁₈O₁₀PdCu, %: С, 27.9; Н, 1.9; F, 30.6; найдено, %: С, 28.1; Н, 1.9; F, 31.1. T_{пл.} (ДТА) = 147°C.

3.3.2. Синтез гетерометаллических комплексов с диметокси-замещенными β-дикетонатами металлов

[*транс*-Cu(L⁴)₂Pb(hfac)₂] (21). При сокристаллизации 0.2 г (0.408 ммоль) *транс*-Cu(L⁴)₂ и 0.254 г (0.408 ммоль) Pb(hfac)₂ в толуоле получили кристаллы зеленого цвета. Комплекс очищали вакуумной сублимацией при T = 120-150°C. Рассчитано для C₂₄H₁₈F₁₈O₁₂PbCu, %: С, 25.9; Н, 1.6; F, 30.8; найдено, %: С, 25.2; Н, 1.2; F, 30.4. T_{пл.} (ДТА) = 113°C.

[*цис*-Cu(L⁵)₂Pb(hfa)₂] (22). При сокристаллизации 0.1 г (0.193 ммоль) *транс*-Cu(L⁵)₂ и 0.12 г (0.193 ммоль) Pb(hfac)₂ в толуоле происходило образование синих кристаллов. Комплекс очищали вакуумной сублимацией при T_{субл.} = 120°C. Рассчитано для C₂₆H₂₂F₁₈O₁₂PbCu, %: С, 27.4; Н, 1.9; F, 30.0; найдено, %: С, 26.9; Н, 2.2; F, 30.4. T_{пл.} (ДТА) = 165°C.

[Ln(L⁴)₂dpm)₂Cu(dpm)₂], где Ln= La (28), Pr (29), Sm (30), Gd (31). При сокристаллизации эквивалентных количеств диметокси-замещенного β-дикетоната меди Cu(L⁴)₂ и Ln(dpm)₃ (расчет на 0.1 г дикетоната лантаноида, 1:1) в смеси толуола и хлороформа после испарения растворителей получали двухфазную систему: фиолетовые и голубые кристаллы. В результате градиентной сублимации при T = 150°C была отогнана фиолетовая фаза, а остаток голубого цвета был перекристаллизован из смеси хлороформ-толуола. По данным РФА, фиолетовая фаза - это Cu(dpm)₂. РСА монокристалла после перекристаллизации голубой фазы показал, что полученный комплекс представляет собой координационный полимер [(Ln(L⁴)₂dpm)₂Cu(dpm)₂], образованный из чередующихся фрагментов Cu(dpm)₂ и димера [Ln(L⁴)₂(dpm)]₂. Рассчитано для C₇₂H₁₀₈O₂₄F₁₂La₂Cu, %: С, 44.2; Н, 5.7; F, 12.1; найдено, %: С, 44.9; Н, 5.7; F, 11.8. Рассчитано для C₇₂H₁₀₈O₂₄F₁₂Pr₂Cu, %: С, 44.5; Н, 5.3; F, 11.2; найдено, %: С, 44.8, Н, 5.6, F, 11.8. Рассчитано для C₇₂H₁₀₈O₂₄F₁₂Sm₂Cu, (%): С, 44.1; Н, 5.5; F, 11.5; найдено, %: С, 44.3; Н, 5.5; F, 11.7. Рассчитано для C₇₂H₁₀₈O₂₄F₁₂Gd₂Cu, %: С, 44.0; Н, 5.4; F, 11.4; найдено, %: С, 44.1; Н, 5.5; F, 11.6.

3.4. Физико-химические методы исследования полученных соединений

Полученные комплексы были охарактеризованы следующими физико-химическими методами: рентгеноструктурный (РСА) и рентгенофазовый (РФА) анализ, элементный анализ, спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР), инфракрасная спектроскопия, комплексный термический анализ (КТА) (термогравиметрия – дифференциально-термический анализ, ТГ-ДТА). Для некоторых комплексов был проведен масс-спектрометрический анализ и исследование термолита. Также были исследованы магнитные свойства комплексов, на установке типа «Весы Фарадея».

Полученные пленки были исследованы методами РФА, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС).

Рентгеноструктурный анализ. Анализ структур полученных соединений был проведен в лаборатории кристаллохимии ИХХ СО РАН на дифрактометрах SMART APEX CCD Bruker AXS (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, комнатная температура) и на автоматическом дифрактометре Bruker Apex Duo оснащенном четырехкружным гониометром с CCD детектором (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, низкая температура), а также в НИОХ СО РАН на дифрактометре Bruker Карра Apex II CCD (MoK α -излучение, графитовый монохроматор). Монокристаллы комплексов **9** – Zr(L²)₄, **10** – Zr(L³)₄, **15** – [Ni(L²)(dpm)]₂ для рентгеноструктурного исследования были выращены нами путем медленной кристаллизации из раствора. Для соединений **5** – Ni(L²)₂, **11** – Pb(L³)₂, **14** – [Pd(L³)₂Cu(hfac)₂], **17** – [Pb(L³)₂Co₂(hfac)₄], **18** – [Pb(L³)₂Ni₂(hfac)₄], **19** – [транс-Cu(L³)₂(Pb(hfac)₂)₂], **20** – [транс-Cu(L¹)₂Pb(hfac)₂]_n, **21** – [транс-Cu(L⁴)₂Pb(hfac)₂], **22** – [цис-Cu(L⁵)₂Pb(hfa)₂], **26** – [La(L³)₂(dpm)]₂, **27** – La(L³)₃, **28** – [(La(L⁴)₂dpm)₂Cu(dpm)₂], **29** – [(Pr(L⁴)₂dpm)₂Cu(dpm)₂] кристаллы выращивали сублимацией в вакуумной градиентной печи.

Рентгенофазовый анализ. Исследование поликристаллических образцов было проведено на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (CuK α излучение, Ni фильтр, диапазон 5 – 50° 2 θ , шаг 0.03° 2 θ , накопление 1 с) при комнатной температуре. Полученные дифрактограммы комплексов сопоставлялись с дифрактограммами, рассчитанными по параметрам монокристалла.

Элементный анализ. Элементный анализ (CHN) для нефторированных комплексов был проведен на приборе EuroEA 3000. Фторсодержащие комплексы на содержание

фтора были проанализированы в лаборатории микроанализа Новосибирского института органической химии им. Н.Н.Ворожцова (НИОХ) СО РАН.

Масс-спектрометрический анализ. Масс-спектрометрический анализ состава газовой фазы проводили на времяпролетном масс-спектрометре МСХ-6, оборудованном специальной системой ввода (рис.78). Ионизация электронами, энергия ионизации 70 эВ. Сбор данных проводился с использованием аналого-цифрового преобразователя (АЦП) производства National Instruments Corp. Использовалась следующая процедура. Исследуемое соединение ~1 мг в открытой стеклянной ампуле помещалось в испаритель системы ввода, который после откачивания воздуха нагревался до $T_{исп}$, эта температура оставалась постоянной в течение всего эксперимента.

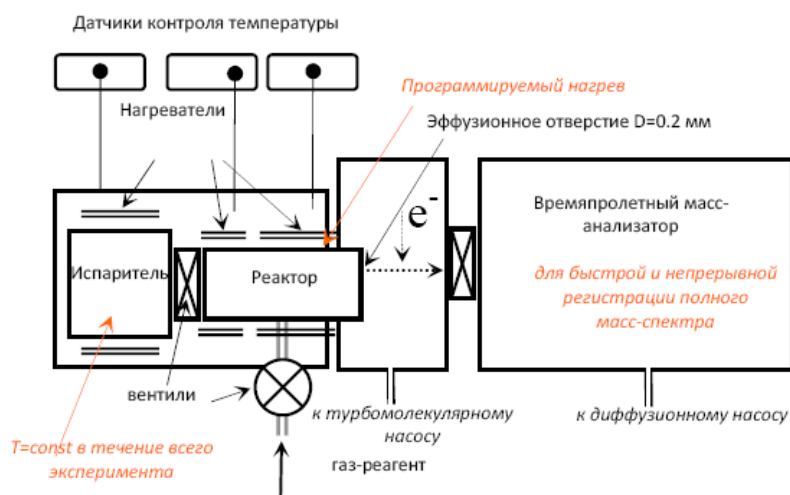


Рис. 62. Схема масс-спектрометрической установки для исследования термораспада паров летучих комплексов металлов с органическими лигандами

Пары вещества поступали в термический реактор, откуда через эффузионное отверстие ($d=2$ мм) в виде молекулярного пучка поступали в ионный источник, где они ионизировались. При исследовании термораспада пары соединения нагревались в реакторе от $T_{исп}$ до 500°C со скоростью $5^{\circ}/\text{мин}$. Для характеристики состава газовой фазы каждые 2 мин. регистрировался полный масс-спектр. Получаемый масс-спектр анализировался, приводился в стандартный вид с помощью программного пакета LabVIEW. В результате обработки масс-спектров получали температурные зависимости интенсивности отдельных пиков масс-спектра, характеризующих состав газовой фазы при нагревании.

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса. ^1H и ^{13}C ЯМР спектры были записаны на спектрометре Bruker Avance III/500 при частоте 500 МГц и 125.7 МГц,

соответственно. CDCl_3 использован как растворитель для монометаллических комплексов, а для гетерометаллических комплексов использовали C_6D_6 . ^{19}F ЯМР спектры были записаны при 470 МГц; (CDCl_3 , 25°C, CClF_3).

Термический анализ. Термические свойства комплексов исследованы методом термогравиметрии и дифференциально-термическим анализом (ТГА-ДТА) с использованием термовесов TG 209 L4 Iris NETZSCH. Разложение соединений проводили в потоке гелия (30–40 мл/мин). Скорость нагрева была 10 °/мин, образцы (~10 мг) помещали в открытые кварцевые тигли. Определение температуры плавления проводили визуально на столике Кёфлера и по данным ДТА.

Метод потока. Количественной величиной летучести является зависимость давления насыщенного пара от температуры p/T , которая может быть представлена в общем виде:

$$\ln p/p^0 = A - B/T$$

Из этого уравнения рассчитываются термодинамические характеристики процесса паробразования комплексов: $A = \Delta S^\circ T^*/R$, $B = \Delta H T^*/R$ (T^* – средняя температура исследованного интервала).

Методом потока (переноса) в атмосфере He и квазиравновесных условиях определены температурные зависимости давления насыщенного пара и энтальпия ($\Delta H T^*$) и энтропия ($\Delta S^\circ T^*$) комплексов.

Магнитные свойства. Магнитные свойства были исследованы на установке для измерения магнитной восприимчивости типа «Весы Фарадея». Чувствительность кварцевых крутильных весов с электромагнитной компенсацией, используемых в установке ~ 5 мкг. Напряженность магнитного поля при исследовании температурных зависимостей $\chi(T)$ составляла 7.3 кЭ. Точность стабилизации напряженности поля составляла ~ 2 %. Температурная стабилизация образца с точностью не хуже 1 К во время измерения осуществлялась с помощью терморегулятора DTV 9696. Для проведения исследований образцы помещались в открытую кварцевую ампулу и вакуумировались в экспериментальном объеме установки до 10^{-2} Торр, затем создавалась инертная атмосфера гелия при давлении 5 Торр.

МОСVD реактор для осаждения пленок. Эксперименты по осаждению пленок из газовой фазы были проведены в реакторе вертикального типа с холодными стенками при пониженном давлении. Схема реактора приведена на [рис. 79](#).

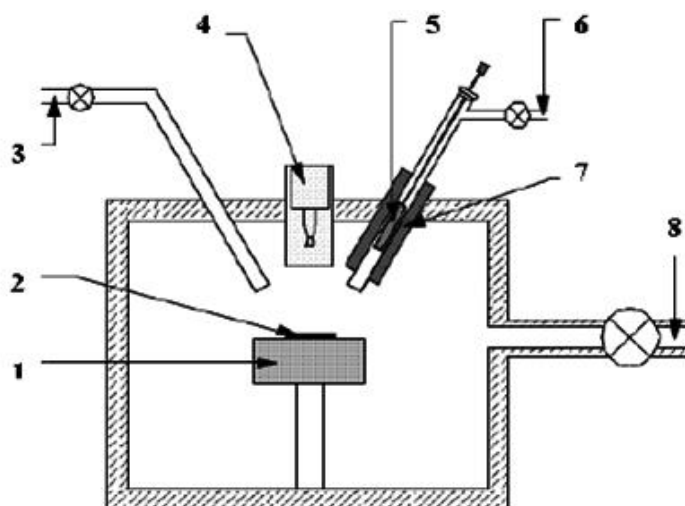


Рис. 63. Схема MOCVD-реактора с ВУФ-стимуляцией.

1 – нагреватель; 2 – образец; 3 – газ реагент; 4 – эксимерная лампа; 5 – прекурсор; 6 – газ носитель; 7 – испаритель; 8 – вакуум

В некоторых случаях для дополнительной активации процесса осаждения использовалось ВУФ-излучение эксимерной лампы (Кг, $\lambda = 146$ нм). Пленки осаждали на кремниевые Si(100) и кварцевые подложки размером 10x10 мм. Общее давление в реакторе было 10 Торр ($1.33 \cdot 10^3$ Па). Для Cu-Pd пленок: температура испарителя 90°C; интервал температур осаждения 200-400°C; Расходы газов газ-носитель Ar (2 л/ч), газ-реагент H₂ (6 л/ч). Для Pb-Ni(Co) пленок: температура испарителя 140 и 150°C для **17** – [Pb(L³)₂Co₂(hfac)₄] и **18** – [Pb(L³)₂Ni₂(hfac)₄], соответственно; интервал температур осаждения 400-500°C, газ-носитель Ar (2 л/ч), газ-реагент O₂ (10 л/ч).

Сканирующая электронная микроскопия. Морфология поверхности, толщина и состав пленок были исследованы с помощью сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM-6700F оборудованного с энергодисперсионным анализатором JEOL EX-23000 BU.

Атомно-абсорбционная спектрометрия. Содержание металлов в осажденных медно-палладиевых комплексах и пленках определяли методом атомно-абсорбционной спектрометрии после растворения образцов. ААС анализ проводили на атомно-абсорбционном спектрометре Z-8000 фирмы Hitachi (Япония) с коррекцией неселективного поглощения по Зееману с использованием ламп полого катода. Pd и Cu определяли по аналитическим линиям: 340.5 нм и 324.8 нм соответственно. Анализируемые и растворы сравнения распыляли в пламя воздух-ацетилен при расходе газов 9.6 и 2.3 л/мин, соответственно.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Химический состав поверхности Cu-Pd пленок исследованы фотоэлектроном спектрометре SPECS. В качестве источника первичного излучения использовался Al анод с энергией 1486.74 эВ, диаметр рентгеновского излучения 1 мм. Полученные спектры обрабатывали с использованием

специализированного программного обеспечения «CASA». Калибровка энергии связи осуществляли методом внутреннего стандарта по положению линии C 1s в графите ($E_{\text{связи}} = 284.6$ эВ). Очистка поверхности образца проводилась путем бомбардировки ионами аргона при давлении $3.0 \cdot 10^{-6}$ Торр и напряжении 2.5 кВ.

Энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ. Элементный состав пленок было определено с помощью приставки EX-23000BU для микроскопа JEOL JSM 6700F.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках данной диссертации были получены монометалльные комплексы ML_n ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Zr, Pb, L = L^2, L^3, n = 2-3$) с метокси-замещенными β -дикетонатными лигандами и гетерометаллические соединения на их основе (содержащие комбинации металлов Cu-M ($M = Pb, Pd, Ln$), Pb-Co и Pb-Ni). Соединения идентифицированы методами элементного анализа, спектроскопии ядерно-магнитного резонанса, масс-спектрометрии, рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа. Монометалльные комплексы ML_n имеют биядерное молекулярное строение, кроме мономерных комплексов циркония(IV). При получении гетерометаллических комплексов может происходить обмен лигандами и изомеризация монометалльных компонентов. Установлено, что природа (электронное строение и стерический фактор) исходного монометалльного комплекса определяет состав и структуру гетерометаллического комплекса. При исследовании продуктов сокристаллизации в Cu-Pb системе, выявлено, что увеличение объема концевых заместителей, а также числа метокси-групп в β -дикетонатном лиганде приводит к уменьшению степени олигомеризации гетерометаллических комплексов. В структуре Cu-Pb, Cu-Ln гетерометаллических комплексов с диметокси-замещенными β -дикетонатными лигандами только одна метокси-группа участвует в образовании мостиковых связей.

Особое внимание уделено исследованию термических свойств полученных комплексов. Показано, что синтезированные монометалльные и гетерометаллические комплексы являются летучими за исключением медно-лантаноидной системы $[(Ln(L^4)_2dpm)_2Cu(dpm)_2]$. При исследовании термических свойств Cu-Pb гетерометаллических комплексов показано, что увеличение числа метокси-групп в β -дикетонатном лиганде уменьшает термическую устойчивость гетерометаллических комплексов.

Двухъядерный $[Pd(L^3)_2Cu(hfac)_2]$ и трехъядерные $[Pb(L^3)_2M_2(hfac)_4]$, где $M = Co, Ni$ комплексы, исследованы как прекурсоры для получения неорганических пленок методом химического осаждения из газовой фазы (MOCVD). Установлено, что из двухъядерного гетерометаллического комплекса получают медно-палладиевые пленки с постоянным соотношением металлов $\sim 1:1$ в диапазоне температур осаждения 250-400°C. Такие тонкие медно-палладиевые пленки могут применяться для изготовления мембран для разделения водорода и как катализаторы. Из трехъядерных комплексов получают многокомпонентные пленки $CoO+PbF_2$ и $NiO+NiPbF_6$, которые являются перспективными объектами для исследования фотокаталитического разложения воды. Установлено, что элементный и фазовый состав многокомпонентных пленок зависит от типа переходного металла в прекурсоре и температуры подложки.

Получение и исследование летучих гетерометаллических комплексов на основе β -дикетонатов, содержащих метокси-группу в концевом заместителе позволяет расширить ряд летучих гетерометаллических соединений. Особенно перспективным представляется использование новых комбинаций металлов, для которых смешанные комплексы ранее не были известны. Такие исследования дополняют представление о закономерностях образования летучих гетерометаллических комплексов. В связи с этим, в данной работе были получены и охарактеризованы новые комплексы металлов: Mn(II), Mn(III), Fe(III), Co(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II), Zr(IV) с метокси-замещенными β -дикетонами и получены гетерометаллические комплексы на их основе. Данные о структуре, термических свойствах полученных комплексов с метокси-замещенными β -дикетонатными лигандами представлены в следующих статьях [114-117, 122], данные по получению медно-палладиевых пленок из гетерометаллического комплекса $[Pd(L^3)_2Cu(hfac)_2]$, и их исследование описаны в статьях [120, 121].

Полученные данные о закономерностях образования летучих гетерометаллических соединений и их свойствах вносят существенный вклад в развитие химии летучих металлоорганических соединений, а данные по получению многокомпонентных тонких пленок из гетерометаллических комплексов методом MOCVD в дальнейшем будут нами использоваться для исследований при получении композитных материалов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Проведено комплексное исследование ряда монометалльных и гетерометаллических комплексов с метокси-замещенными дикетонатными лигандами. Получено 32 новых комплекса, в том числе 20 монометалльных 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 монометалльных 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 монометалльные 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 , монометалльные 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 $Cu(L^1)_2, Cu(L^3)_2, Cu(L^4)_2, Cu(L^5)_2$ 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 диваловоилметанатами лантаноидов $\text{Ln}(\text{dpm})_3$, $\text{Ln} = \text{La-Gd}$, 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 МOCVD прекурсоры. Установлено, что из комплекса $[\text{Pd}(\text{L}^3)_2\text{Cu}(\text{hfa})_2]$ получают медно-палладиевые пленки с постоянным соотношением металлов $\sim 1:1$ в диапазоне температур осаждения 250-400°C. Из трехъядерных комплексов $[\text{Pb}(\text{L}^3)_2\text{M}_2(\text{hfac})_4]$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) получают многокомпонентные пленки $\text{CoO} + \text{PbF}_2$ и $\text{NiO} + \text{NiPbF}_6$. Показано, что тип переходного металла в прекурсоре и температура подложки влияют на элементный и фазовый состав пленок.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Теоретическая и прикладная химия β -дикетонатов металлов. Ответ. редакторы: Спицын, В.И., Мартыненко, Л.И. – М.: Наука, 1985. – 278с.
2. Пешкова, В.М., Мельчакова, Н.В. β -дикетонаты. – М.: Наука, 1986. – 200с.
3. Мошьер, Р., Сиверс, Р. Газовая хроматография хелатов. – М.: Мир, 1967. – 175с.
4. Школьникова Л.М., Порай-Кошиц М.А. Стереохимия β -дикетонатов металлов // Итоги науки и техники. Сер. Кристаллохимия. – М.: ВИНТИ, 1982. – Т. 16. – С. 117-123.
5. Школьникова Л.М., Порай-Кошиц М.А. Особенности стереохимии β -дикетонатов металлов с мостиковыми связями // Теоретическая и прикладная химия β -дикетонатов металлов. М.: Наука, 1985. – С. 11-35.
6. Hubert-Pfalzgraf L.G., Guillon H. Trends in precursor design for conventional and aerosol-assisted CVD of high- T_c superconductors // Appl. Organomet. Chem. – 1998. – V. 12 – P. 221-236.
7. Игуменов И.К., Чумаченко Ю.В., Земсков С.В. Тензиметрическое изучение летучих β -дикетонатов металлов // Проблемы химии и применения β -дикетонатов металлов. М.: Наука, 1982. – С. 100-120.
8. Голубцова В.Ю., Муравьева И.А., Мартыненко Л.И. Газовая хроматография β -дикетонатов редкоземельных элементов // Теоретическая и прикладная химия β -дикетонатов металлов. М.: Наука, 1985. – С. 173-187.
9. Mishra S. and Daniele S. Metal-organic derivatives with fluorinated ligands as precursors for inorganic nanomaterials // Chem. Rev. – 2015. – V.115. – P.8379-8448.
10. Кауль А.Р. Химические методы получения пленок и покрытий ВТСП // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. – 1989. – Т. XXXIV, N.14. – С.492-503.
11. Bloor L.G., Carmalt C.J., Pugh D. Single-source precursors to gallium and indium oxide thin films // Coord. Chem. Rev. – 2011. – V. 255. – P.1293-1318.
12. Дзюбенко Н.Г., Мартыненко Л.И. Аддуктообразование β -дикетонатов редкоземельных элементов // Проблемы химии и применения β -дикетонатов металлов. М.: Наука, 1982. – С. 19-31.
13. Гаврищук Е.М., Дзюбенко Н.Г., Мартыненко Л.И. Масс-спектрометрическое исследование ацетилацетонатов, дипивалоилметанатов редкоземельных элементов и их аддуктов // Теоретическая и прикладная химия β -дикетонатов металлов. М.: Наука, 1985. – С. 86-98.
14. Кузьмина Н.П., Мартыненко Л.И. Влияние разнолигандного комплексообразования на летучесть β -дикетонатов щелочноземельных элементов // Журн. неорган. химии. – 2002. –Т. 47, №4. – С. 555-565.

15. Кузьмина Н.П., Миронов А.В., Рогачев А.Ю. Структура и летучесть фенантролин- β -дикетонатных комплексов РЗЭ // Росс. хим. журнал (Журн. Росс. хим. общества им. Д.И. Менделеева). – 2004. – Т. XLVIII, №1. – С. 15-23.
16. Malandrino G., Fragal` I.L. Lanthanide «second-generation» precursors for MOCVD applications: Effects of the metal ionic radius and polyether length on coordination spheres and mass-transport properties. // Coord. Chem. Rev. – 2006. – V. 250. – P. 1605-1620.
17. Condorelli G.G., Malandrino G., Fragal` I.L. Engineering of molecular architectures of β -diketonate precursors toward new advanced materials // Coord. Chem. Rev. – 2007. – V. 251. – P. 1931-1950.
18. Громилов, С.А., Байдина, И.А. Закономерности кристаллического строения β -дикетонатов Cu(II) // Журн. структурн. химии. – 2004. – Т.45, №6. – С. 1076-1127.
19. Eldik van R. and Bowman-James K. Advances in Inorganic Chemistry, V.59. Template Effects and Molecular Organization. Self-assembled Metallo-supramolecular Systems. Incorporating β -Diketone Motifs as Structural Elements. – Elsevier, 2006. – 312p.
20. Гиричева, Н.И., Белова, Н.В., Гиричев, Г.В., Шлыков, С.А., Игуменов И.К. Исследование структуры и энергетики β -дикетонатов. II. Структура молекулы бисдипивалоилметаната меди (II) по данным газовой электронографии. // Журн. структурн. химии. – 1992. – Т. 33, №6. – С. 76-83.
21. Белова, Н.В., Гиричева, Н.И., Гиричев, Г.В. Исследование структуры и энергетики β -дикетонатов. III. Изучение конформационных особенностей молекулы дипивалоилметаната меди(II). Определение барьера внутреннего вращения *трет*-бутильных групп // Журн. структурн. химии. – 1994. – Т. 35, №4. – С. 135-138.
22. Zhang, H., Li, B., Sun, J., Cle´rac, R., Dikarev, E.V. Fluorinated β -diketonates of the first row divalent transition metals: new approach to the synthesis of unsolvated species. // Inorg. Chem. – 2008. – V.47. – P. 10046-10052.
23. Wu C.S., Rossman G.R., Gray H.B., Hammond G.S. and Schugar H.J. Chelates of β -diketones. VI. Synthesis and characterization of dimeric dialkoxo-bridged iron(III) complexes with acetylacetone and 2,2,6,6-tetramethylheptane-3,5-dione (Hdpm) // Inorg. Chem. – 1972. – V. 11, N. 5. – P.990-994.
24. Moxon N. T., Moffett J. H. and Gregson A. K. Synthesis and characterization of some dimeric dialkoxo-bridged Fe(III) complexes with 1,1,1,5,5,5-hexafluoropentan-2,4-dione // Inorg. Nucl. Chem. – 1981. – V. 43, N. 2. – P. 2695-2702.
25. Gumbel G., Elias H. Kinetics and mechanism of ligand substitution in β -diketone complexes of iron(III). Solvolysis controlling the substitution process in alcohol media // Inorg. Chim. Acta. – 2003. – V.342. – P.97-106.

26. Accorsi S., Barra A.L., Caneschi A., Chastanet G., Cornia A., Fabretti A.C., Gatteschi D., Mortalo C., Olivieri E., Parenti F., Rosa P., Sessoli R., Sorace L., Wernsdorfer W. and Zobbi L. Tuning anisotropy barriers in a family of tetrairon(III) single-molecule magnets with an $S = 5$ ground state // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128, N. 14. – P.4742-4755.
27. Rigamonti L., Piccioli M., Malavolti L., Poggini L., Mannini M., Totti F., Cortigiani B., Magnani A., Sessoli R. and Cornia A. Enhanced vapor-phase processing in fluorinated Fe_4 single- molecule magnets // *Inorg. Chem.* – 2013. – V. 52, N.10. – P. 5897-5905.
28. Rigamonti L., Piccioli M., Nava A., Malavolti L., Cortigiani B., Sessoli R., Cornia A. Structure, magnetic properties and thermal sublimation of fluorinated Fe_4 single-molecule magnets // *Polyhedron.* – 2017. – V. 128. – P. 9-17.
29. Жерикова К.В., Морозова Н.Б., Куратьева Н.В., Байдина И.А., Стабников П.А., Игуменов И.К. Рентгеноструктурное исследование фторированных β -дикетонатных комплексов циркония (IV) // *Журн. структурн. химии.* – 2007. – Т.48, №3. – С. 555-563.
30. Игуменов И.К., Тургамбаева А.Е., Крисюк В.В. Летучие соединения циркония: перспективы использования для газофазного разделения изотопов (обзор) // *Журн. прикл. химии.* – 2016. – Т. 89, №12. – С. 1489-1517.
31. Berg E.W., Acosta J.J.CH. Fractional sublimation of the β -diketone chelates of the lanthanide and related elements // *Anal. Chim. Acta.* – 1968. – V.40. – P. 101-113.
32. Твердова Н.В., Гиричев Г.В., Рыбкин В.В., Шлыков С.А., Кузьмина Н.П. Исследование структуры и энергетики β -дикетонатов. XV. Состав перегретых паров и строение мономерных молекул трис-гексафторацетилацетонатов диспрозия, гольмия, эрбия и иттербия // *Журн. структурн. химии.* – 2008. – Т. 49, №6. – С. 1040-1050.
33. Rybkin V.V., Tverdova N.V., Girichev G.V., Shlykov S.A., Kuzmina N.P., Zaitseva I.G. Composition of overheated vapors and molecular structure of monomeric tris-hexafluoroacetylacetonates of lanthanum, neodymium and samarium // *J. Mol. Struct.* – 2011. – V. 1006. – P. 173-179.
34. Shibata S., Iijima K., Kimura S., Inuzuka T. and Sato T. Molecular structures of dipivaloylmethane complexes of lanthanides of samarium to holmium as determined by gas electron diffraction // *J. Mol. Struct.* – 1986. – V. 144. – P. 351-357.
35. Erasmus C.S., Boeyens J.C.A. Crystal structure of the praseodymium [β -diketonate of 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedione, $Pr_2(thd)_6$] // *Acta Cryst.* – 1970. – V. B26. – P.1843-1854.
36. Дзюбенко Н.Г., Мартыненко Л.Н. Свойства и строение аддуктов трис-ацетилацетонатов РЗЭ с о-фенантролином // *Журн. неорг. химии.* – 1986. – Т 31, №7. – С. 1699-1705.

37. Eliseeva S.V., Ryazanov M., Gumy F., Troyanov S.I., Lepnev L.S., Bünzli Jean-Claude G. and Kuzmina N.P. Dimeric complexes of lanthanide(III) hexafluoroacetylacetonates with 4-cyanopyridine *N*-oxide: Synthesis, crystal structure, magnetic and photoluminescent properties // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2006. – V. 23 – P. 4809-4820.
38. Eliseeva S.V., Kotova O.V., Kessler V.G., Gumy F., Bünzli Jean-Claude G., Kuzmina N.P. Dimeric lanthanide hexafluoroacetylacetonate adducts with 4-cyanopyridine-*N*-oxide // *J. Alloys Compd.* – 2008. – V. 451. – P. 414-417.
39. Farrugia L.J., Watson I.M. (1,1,1,5,5,5-Hexafluoro-2,4-pentanedionato- O,O')(1,4,7,10,13-pentaoxapentadecane-k⁵O)- sodium // *Acta Cryst.* – 1999. – V. 55. – P. 326-328.
40. Salmon L., Thue'ry P. and Ephritikhine M. Poly[μ_4 -acetylacetonato-di- μ_3 -acetylacetonatopyridinetri sodium(I)] // *Acta Cryst.* – 2006. – V. E62. – P. m1250-m1251.
41. Tsymbarenko D.M., Korsakov I.E., Lyssenko K.A., Troyanov S.I. One-dimensional coordination polymers in the crystal structures of sodium and potassium acetylacetonates // *Polyhedron.* – 2015. – V. 92. – P. 68-76.
42. Malandrino G., Fragala` I.L., Neumayer D.A., Stern C.L., Bruce J.H., Marks T.J. Synthesis, characterization and crystal structure of a new thermally stable and volatile precursor [bis(1,1,1,2,2,3,3,7,7,8,8,9,9,9-tetrafluorononane-4,6-dionato)₂-tetraglyme] barium(II) for MOCVD application // *J. Mater. Chem.* – 1994. – V. 4, N. 7. – P. 1061-1066.
43. Otway D.J., Rees Jr W.S.. Group 2 element β -diketonate complexes: synthetic and structural investigations // *Coord. Chem. Rev.* – 2000. – V. 210. – P. 279-328.
44. Kuzmina N.P., Tsymbarenko D.M., Korsakov I.E. , Starikova Z.A., Lysenko K.A., Boytsova O.V., Mironov A.V., Malkerova I.P., Alikhanyan A.S. Mixed ligand complexes of AEE hexafluoroacetylacetonates with diglyme: Synthesis, crystal structure and thermal behavior // *Polyhedron.* – 2008. – V. 27. – P. 2811-2818.
45. Tsymbarenko D.M., Makarevich A.M., Shchukin A.E. , Malkerova I.P., Alikhanyan A.S., Kuzmina N.P. Structural diversity of volatile mixed ligand complexes of alkaline earth element hexafluoroacetylacetonates with triglyme and related polyglymes // *Polyhedron.* – 2017. – V. 134. – P. 246-256.
46. Krisuyk V.V., Baidina I.A., Igumenov I.K. On the crystal structure and some structure-dependent properties of lead(II) β -diketonates // *Main group met. chem.* – 1998. – V. 21, N4. – P. 199-206.
47. Байдина И.А., Крисюк В.В., Стабников П.А. Структура и свойства гетерокомплексных соединений на основе гексафторацетилацетоната свинца(II) и β -дикетонатов меди(II) // *Журн. структурн. химии.* – 2006. – Т. 47, №6. – С. 1123-1127.

48. Ничипорук Р.В., Печурова Н.И., Снежко Н.И., Мартыненко Л.Н., Кауль А.Р., Занина А.С., Шергина С.И., Соколов И.Е. Синтез и физико-химическое исследование комплексов редкоземельных, щелочно-земельных элементов и меди с некоторыми β -дикетонами // Журн. неорг. химии. – 1991. – Т. 36, №9. – С. 2279-2284.
49. Писаревский А.П., Яновский А.И., Стручков Ю.Т., Ничипорук Р.В., Снежко Н.И., Мартыненко Л. И. Кристаллическая и молекулярная структура комплекса меди(II) с 2-метокси-2,6,6-триметилгептан-3,5-дионом // Коорд. химия – 1994. – Т. 20, №2. – С. 132-135.
50. Громилов С.А., Байдина И.А., Жаркова Г.И. Кристаллическая и молекулярная структура *транс*-бис-(1,1,1-трифтор-5-метокси-5-метил-2,4-гександионата) меди(II) // Журн. структурн. химии. – 1997. – Т. 38, №5. – С. 946-953.
51. Лисковская Т.И., Семянников П.П., Байдина И.А., Стабников П.А., Первухина Н.В., Логвиненко В.А., Игуменов И.К., Соколов И.Е. Термическое исследование бис(метокси- β -дикетонатов) меди(II) – новых предшественников для получения пленок меди методом CVD. Кристаллическая структура бис(2,2,6,8-тетраметил-6-метокси-3,5-дионата) меди(II) // Журн. структурн. химии. – 2006. – Т. 47, №4. – С. 741-748.
52. Igumenov I.K., Semyannikov P.P., Belaya S.V., Zanina A.S., Shergina S.I., Sokolov S.V. New volatile alfa-diketonate complexes of barium with sterically hindered methoxy-alfa-diketones as precursors for CVD // Polyhedron. – 1996. – V. 15, N 24. – P. 4521-4530.
53. Жаркова Г.И., Байдина И.А., Громилов С.А., Игуменов И.К. Комплексы палладия(II) и платины(II) на основе фторированного метокси- β -дикетона и рентгеноструктурное исследование *транс*-бис-(1,1,1-трифтор-5-метокси-5-метил-2,4-гександионата) палладия(II) // Коорд. химия. – 1999. – Т. 25, №9. – С. 690-695.
54. Байдина И.А., Громилов С.А., Жаркова Г.И. Кристаллическая и молекулярная структуры *цис*-бис-(1,1,1-трифтор-5-метокси-5-метил-2,4-гександионата) палладия(II) и платины(II) // Журн. структурн. химии. – 1999. – Т. 40, №4. – С. 781-789.
55. Krisyuk V.V., Tkachev S.V., Baidina I.A., Korolkov I.V., Turgambaeva A.E., Igumenov I.K. Volatile Pd–Pb and Cu–Pb heterometallic complexes: structure, properties, and trans-to-cis isomerization under cocrystallization of Pd and Cu β -diketonates with Pb hexafluoroacetylacetonate // J. Coord. Chem. – 2015. – V. 68, N 11. – P. 1890-1902.
56. Soldatov D.V., Ripmeester J.A., Shergina S.I., Sokolov I.E., Zanina A.S., Gromilov S.A. and Dyadin Yu.A. α - and β -bis(1,1,1-trifluoro-5,5-dimethyl-5-methoxyacetylacetonato)copper(II): Transforming the dense polymorph into a versatile new microporous framework // J. Am. Chem. Soc. – 1999. – V. 121, N.17. – P.4179-4188.

57. Chizhov D.L., Belyaev D.V., Yachevskii D.S., Rusinov G.L., Chupakhin O.N., Charushin V.N. Efficient and scalable synthesis of 3-(polyfluoroacyl)pyruvaldehydesdimethyl acetals: A novel functionalized fluorinated building-block // *J. Fluorine Chem.* – 2017. – V. 199. – P. 39-45.
58. Bazhin D.N., Chizhov D.L., Roschenthaler G.V., Kudyakova Y.S., Burgart Y.V., Slepukhin P.A., Saloutin V.I., Charushin V.N. A concise approach to CF₃-containing furan-3-ones, (bis)pyrazoles from novel fluorinated building blocks based on 2,3-butanedione // *Tetrahedron Lett.* – 2014. – V. 55. – P. 5714-5717.
59. Burrows A.D., Mahon M. F., Renouf C.L., Christopher R., Warren A.J. and Warren J.E. Dipyridyl β -diketonate complexes and their use as metalloligands in the formation of mixed-metal coordination networks // *Dalton Trans.* – 2012. – V. 41. – P. 4153-4163.
60. Mehring M. From molecules to bismuth oxide-based materials: Potential homo- and heterometallic precursors and model compounds // *Coord. Chem. Rev.* – 2007. – V.251. – P.974-1006.
61. Caulton K.G. and Hubert-Pfalzgraf L.G. Synthesis, structural principles, and reactivity of heterometallic alkoxides // *Chem. Rev.* – 1990. – V.90, N6. – P.969-995.
62. Hubert-Pfalzgraf L.G. Some aspects of homo and heterometallic alkoxides based on functional alcohols // *Coord. Chem. Rev.* – 1998. – V.178–180. – P.967–997.
63. Buchanan W. D. and Ruhlandt-Senge K. M-F Interactions and heterobimetallics: furthering the understanding of heterobimetallic stabilization // *Chem. Eur. J.* – 2013. – V. 19. – P.10708-10715.
64. Hubert-Pfalzgraf L.G. Some trends in the design of homo- and heterometallic molecular precursors of high-tech oxides // *Inorg. Chem. Commun.* – 2003. – V. 6. – P. 102-120.
65. Seisenbaeva G.A., Gohil S., Kessler V.G., Andrieux M., Legros C., Ribot P., Brunet M., Scheid E. Controlling precursor stability and evaporation through molecular design. Pseudo single source precursor approach to MOCVD SrTiO₃ thin films // *Appl. Surf. Sci.* – 2011. – V. 257. – P.2281-2290.
66. Seisenbaeva G.A., Andrieux M., Kessler V.G. Interaction of nickel aminoalkoxide with samarium β -diketonate – identification of new precursors for MOCVD synthesis of SmNiO₃ perovskite films // *Polyhedron.* – 2013. – V.50. – P.31-35.
67. Drozdov A.A., Troyanov S.I. Structural approaches to the synthesis of the heterometallic complexes useful in CVD // *Electrochem. Soc. Proc.* – 1997. – V. 7, N25. – P. 852-856.
68. Eichler J.F., Just O., Rees W.S. The design and synthesis of heterometallic alkoxide-amides and their application in the MOCVD of zirconium-tin-titanate (ZTT) // *J. Mater. Chem.* – 2004. – V. 14. – P. 3139-3143.

69. Labrize F., Hubert-Pfalzgraf L.G., Daran J., Halut S., Tobaly P. Synthesis and characterization of volatile mixed-metal yttrium-barium, barium-copper and yttrium-copper, 8-diketonatofluoroisopropoxides. Molecular structure of $\text{BaY}_2[\mu\text{-OCH}(\text{CF}_3)_2]_4(\text{thd})_4$ // *Polyhedron*. – 1996. – V. 15, N16. – P. 2707-2718.
70. Guillon H, Hubert-Pfalzgraf L.G, Vaissermann J. Interplay between metal aminoalkoxides and β -diketonates: volatile mixed-metal Pr_2Cu and Y_2Cu species without fluorinated ligands – molecular structures of $[\text{PrCu}(\eta^2\text{-thd})_3(\mu, \eta^2\text{-OC}_2\text{H}_4\text{NMe}_2)_2]$ and of $[\text{Y}_2(\eta^2\text{-thd})_4\{\mu, \eta^2\text{-OCH}(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\}_2]$ // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2000. – P. 1243-1252.
71. Seisenbaeva G.A., Suslova E.V., Kritikos M., Kessler V.G., Rapenne L, Andrieux M., Chassagneux F., Parola S. Purposeful construction versus self-assembly in approaches to single source precursors of spinel materials. Synthesis, structure and stability studies of $\text{M}^{\text{I}}\text{Al}_2(\text{acac})_3(\text{O}^{\text{iPr}})_4(\text{OAc})$, $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn, Co, Zn}$ – a new class of heterometallic heteroleptic alkoxide complexes // *J. Mater. Chem.* – 2004. – V. 14. – P. 3150-3157.
72. Rigamonti L., Nava A., Boulon M.-E., Luzon J., Sessoli R. and Cornia A. Experimental and Theoretical Studies on the Magnetic Anisotropy in Lanthanide(III)-Centered Fe_3Ln Propellers // *Chem. Eur. J.* – 2015 – V. 21– P. 12171-12180.
73. Escobar L.B.L., Guedes G. P., Soriano S., Cassaro R.A.A., Marbey J., Hill S., Novak M. A., Andruh M. and Vaz M. G. F. Synthesis, Crystal Structures, and EPR Studies of First $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ln}^{\text{III}}$ Hetero-binuclear Complexes // *Inorg. Chem.* – 2018. – V. 57, №1. – P. 326-334.
74. Dikarev E. V., Gray T. G., Li B. Heterobimetallic main-group–transition-metal paddle-wheel carboxylates // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2005 – V. 44 – P. 1721-1724.
75. Brethon A., Hubert-Pfalzgraf L.G. Influence of the lead carboxylate on the molecular composition of its solutions with zirconium and titanium isopropoxides or *n*-butoxides: 2-ethylhexanoate vs acetate, a way to stabilize the first Pb-Zr carboxylatoalkoxides of 1:1 stoichiometry // *J Sol-Gel Sci. Techn.* – 2006. – V. 39. – P. 159-167.
76. Кузьмина Н.П., Рогачев А.Ю., Спиридонов Ф.М., Дедловская Е.М., Кецко В.А., Глейз А., Баттистон Дж. Гетеробиметаллические *f-d*-комплексы, производные β -дикетонатов РЗЭ(III) и $\text{N,N}'$ -этилен-*бис*-салицильальдииминатов никеля(II) и меди(II) // *Журнал неорг. химии.* – 2000. – Т. 45, №9. – P. 1468-1476.
77. Кузьмина Н.П., Рязанов М.В., Кецко В.А., Глейз А.Н. Гетеробиметаллические *f-d*-комплексы, производные фторированных β -дикетонатов лантана и гадолиния и $\text{N,N}'$ -этилен-*бис*-ацетилацетоиминатов никеля(II) и меди(II) // *Журнал неорг. химии.* – 2002. – Т. 47, №1. – С. 30-42.

78. Pointillart F. and Bernot K. Determination of the Nature of Exchange Interactions in the 3d–4f Magnetic Chain $\{[\text{Cu}(\text{salen})\text{Pr}(\text{hfac})_3]_2(\text{L})\}_n$ ($\text{L} = 4,4'$ -bipyridine, pyrazine) // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2010. – P. 952-964.
79. Fukuhara C., Tsuneyoshi K., Matsumoto N., Kida S., Mikuriya M., Mori M. Synthesis and characterization of trinuclear Schiff-base complexes containing sulphur dioxide or hydrogensulphite ions as bridging groups. Crystal Structure of $[\text{Zn}\{(\text{m}-\text{CH}_3\text{CO}_2)(\text{salpd}-\mu\text{-O},\text{O}')\text{Cu}\}_2]$ [salpd = propane-1,3-diylbis(salicylideneimine)] // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1990. – P.3473-3479.
80. Akay A., Arici C., Atakol O., Fuess H., Svoboda I. Synthesis, crystal structure and theirmoanalysis of bis $\{[\mu\text{-bis-N},\text{N}'\text{-(2-hydroxybenzoyl)-1,3-propandiaminato}(\text{N},\text{N}'\text{-dimethylformamide})(\mu\text{-benzoato})\text{nickel(II)}\}\text{nickel(II)}$ // *J. Coord. Chem.* – 2006. – V. 59. – P.933-938.
81. Shi D.H., You Z.L., Xu Ch., Zhang Q., Zhu H.L. Synthesis, crystal structure and urease inhibitory activities of Schiff base metal complexes // *Inorg. Chem. Commun.* – 2007. – V.10. – P.404–406.
82. Thakurta S., Chakraborty J., Rosair G., Tercero J., Fallah M. S. E., Garribba E. and Mitra S. Synthesis of two new linear trinuclear Cu^{II} complexes: mechanism of magnetic coupling through hybrid B3LYP Functional and CShM Studies // *Inorg. Chem.* – 2008. – V. 47, N.14. – P.6227-6235.
83. Gutierrez A., Perpignan M. F., Sanchez A. E., Torralba M. C., Torres M. R. New trinuclear Schiff base complexes, Co-M-Co ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}$), as molecular precursors for mixed oxides // *Polyhedron.* – 2012. – V. 44. – P. 165-173.
84. Melby L. R., Rose N. J., Abramson E. and Caris J. C. Synthesis and Fluorescence of Some Trivalent Lanthanide Complexes // *J. Am. Chem. Soc.* – 1964. – V.86, N.23. – P. 5117-5125.
85. Lippard S. J. A Volatile Inorganic Salt, $\text{Cs}[\text{Y}(\text{CF}_3\text{COCHCOCF}_3)_4]$ // *J. Am. Chem. Soc.* – 1966. – V. 88. – P. 4300-4301.
86. Гуревич М.З., Степин Б.Д., Зеленцов В.В. О гексафторацетилацетонатах иттрия и щелочных металлов типа $\text{M}[\text{Y}(\text{hfa})_4]$, ($\text{M} = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$) // *Журнал неорг. химии.* – 2000. – Т.45, №9. – P. 1468-1476.
87. Мартынова Т.Н., Корчков В.П., Пустовских И.И. Летучие тетраакис-хелаты РЗЭ, содержащие катионы щелочных металлов // *Известия СО АН СССР. Серия хим. наук.* – 1984. – Т. 15, №5. – С. 82-86.
88. Мартынова Т.Н., Никулина Л.Д., Белозерская С.М. Октакоординационные комплексы лантаноидов с трисфторацетилацетоном // *Коорд. химия.* – 1987. – Т. 13, №3. – С. 334-339.

89. Мартынова Т.Н., Никулина Л.Д., Сысоев С.В., Пастухов А.А. Синтез и исследование лантаноидных комплексов β -дикетонатов // Известия СО АН СССР. Серия хим. наук. . – 1990. – Т. 6. – С. 11-21.
90. Vikulova E.S., Zherikova K.V., Zelenina L.N., Trubin S.V., Sysoev S.V., Semyannikov P.P, Asanov I.P., Morozova N.B., Igumenov I.K. Volatile caesium-containing compounds of Cs[Y(β -diketonato)₄] type: Thermal behaviour in condensed and gas phases // J. Chem. Thermodynamics. – 2014. – V. 69. – P.137-144.
91. Belcher R., Majer J., Perry R. and Stephen W. I. Volatile complex chelates of Rare Earth and Alkali metals // Inorg. Nucl. Chem. – 1969. – V. 31. – P. 471-478.
92. Полянская Т.М., Романенко Г.В., Подберезская Н.В. Строение тетракиспивалоилтрифторацетилацетонтов тяжелых РЗЭ и натрия. Кристаллическая структура NaEr(C₈H₁₀O₂F₃)₄// Журн. структурн. химии. – 1997. – Т. 38, №4. – С. 765-773.
93. Dikarev E.V., Zhang H., Li B. Heterometallic bismuth-transition metal homoleptic β -diketonates // J. Am. Chem. Soc. – 2005. – V. 127 – P. 6156-6157.
94. Navulla A., Tsirlin A.A., Abakumov A.M., Shpanchenko R.V., Zhang H., Dikarev E.V. Fluorinated heterometallic β -diketonates as volatile Single-Source Precursors for the synthesis of low-valent mixed-metal fluorides // J. Am. Chem. Soc. – 2011. – V. 133. – P. 692-694.
95. Zhang H., Li B., Dikarev E.V. Mn(III) hexafluoroacetylacetonate as an oxidative agent in the synthesis of heterobimetallic β -diketonates // J. Clust. Sci. – 2008. – V. 19. – P. 311-321.
96. Zhang H., Yang J., Shpanchenko R.V., Abakumov A.M., Hadermann J., Clerac R., Dikarev E.V. New class of Single-Source-Precursor for the synthesis of main group-transition metal oxides: heterobimetallic Pb-Mn β -diketonates // Inorg. Chem. – 2009. – V. 48. – P. 8480-8488.
97. Navulla A., Huynh L., Wei Z., Filatov A.S., Dikarev E.V. Volatile Single-Source Molecular Precursor for the lithium ion battery cathode // J. Am. Chem. Soc. – 2012. – V. 134. –P. 5762-5765.
98. Han H., Wei Zh., Filatov A.S., Carozza J.C., Alkan M., Rogachev A.Yu., Shevtsov A., Abakumov A.M., Pak Ch., Shatruck M., Chen Yu-Sh. and Dikarev E.V. Three to tango requires a site-specific substitution: heterotrimetallic molecular precursors for highvoltage rechargeable batteries // Chem. Sci. – 2019. – V. 10. – P. 524-534.
99. Wei Zh., Han H., Filatov A.S., Dikarev E.V. Changing the bridging connectivity pattern within a heterometallic assembly: design of single-source precursors with discrete molecular structures // Chem. Sci. – 2014. – V. 5. – P. 813-818.

100. Han H., Wei Zh., Barry M. C. Filatov A.S. and Dikarev E.V. Heterometallic molecular precursors for a lithium-iron oxide material: synthesis, solid state structure, solution and gas-phase behaviour, and thermal decomposition // Dalton Trans. – 2017. – V. 46. – P. 5644-5649.
101. Wei Z., Filatov A.S., Dikarev E.V. Volatile heterometallic precursors for the low-temperature synthesis of prospective sodium ion battery cathode materials // J. Am. Chem. Soc. – 2013. – V. 135. – P. 12216-12219.
102. Lieberman C.M., Navulla A., Zhang H., Filatov A.S., Dikarev E.V. Mixed-ligand approach to design of heterometallic Single-Source Precursors with discrete molecular structure // Inorg. Chem. – 2014. – V. 53. – P. 4733-4738
103. Lieberman C.M., Filatov A.S., Wei Z., Rogachev A.Yu., Abakumov A.M., Dikarev E.V. Mixed-valent, heteroleptic homometallic diketonates as templates for the design of volatile heterometallic precursors // Chem. Sci. – 2015. – V. 6. – P. 2835-2842.
104. Чугаров Н.В., Кузьмина Н.П., Баттистон Дж.А., Джербазы Р. Гетерометаллические β-дикетонаты, содержащие барий и РЗЭ // Коорд. химия. – 2000. – Т. 26, №7 – P. 483-488.
105. Байдина И.А., Крисюк В.В., Пересыпкина Е.В., Стабников П.А. Структура и свойства гетерокомплексного соединения на основе гексафторацетилацетоната свинца(II) и трифторацетилацетоната меди(II) $Cu(tfa)_2Pb(hfa)_2$ // Журн. структур. химии. – 2008. – Т. 49, №2. – С. 317-321.
106. Lieberman C.M., Wei Zh., Filatov A.S., Dikarev E.V. Mixed-Ligand Approach to Changing the Metal Ratio in Bismuth–Transition Metal Heterometallic Precursors // Inorg. Chem. – 2016. – V. 55. – P. 3946-3951.
107. Krisyuk V.V., Baidina I.A., Kryuchkova N.A., Logvinenko V.A., Plyusnin P.E., Korolov I.V., Zharkova G. I., Turgambaeva A.E. and Igumenov, I.K. Volatile heterometallics: structural diversity of Pd–Pb β-diketonates and correlation with thermal properties // Dalton Trans. – 2017. – V. 46. – P. 12245-12256.
108. Barry M. C., Lieberman C. M., Wei Zh., Clérac R., Filatov A.S. and Dikarev E.V. Expanding the Structural Motif Landscape of Heterometallic β-Diketonates: Congruently Melting Ionic Solids // Inorg. Chem. – 2018. – V. 57. – P. 2308-2313.
109. Байдина И.А., Крисюк В.В., Пересыпкина Е.В., Стабников П.А. Явление *транс-цис* изомеризации β-дикетоната меди(II) при сокристаллизации с гексафторацетилацетонатом свинца(II) // Журн. структур. химии. – 2008. – Т. 49, №3. – С. 507-511.
110. Krisyuk V.V., Baidina I.A., Turgambaeva A.E., Nadolinny V.A., Kozlova S.G., Duguet T., Vahlas C., Igumenov I.K. Volatile heterobimetallic complexes from Pd^{II} and Cu^{II}

- β -diketonates: structure, magnetic anisotropy, and thermal properties related to the Chemical Vapor Deposition of Cu-Pd thin films // *ChemPlusChem*. – 2015. – V. 80, N.9. – P. 1457-1464.
111. Magnus P., Payne A.H., Waring M.J., Scott D.A., Lynch V. Conversion of α,β -unsaturated ketones into α -hydroxy ketones using an Mn^{III} catalyst, phenylsilane and dioxygen: acceleration of conjugate hydride reduction by dioxygen // *Tetrahedron Lett.* – 2000. – V. 41. – P. 9725-9730.
 112. Cotton F.A., Wise J.J. The Crystal and Molecular Structure of Bis(2,2,6,6-tetramethylheptane-3,5-dionato) nickel(II) // *Inorg. Chem.* – 1966. – V.5, N.7. – P. 1200-1207.
 113. Cotton F.A., Wood J.S. The Crystal and Molecular Structure of Bis(dipivaloylmethanido)zinc(II) // *Inorg.Chem.* – 1964. – V. 3. – P. 245-251.
 114. 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. 1701-1703.
 115. 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.
 116. 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 затрудненными бета-дикетонатами: структура и термические свойства // *Журн. структур. химии.* – 2017. – Т. 85, №8. – С. 1581-1588.
 117. 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.
 118. Карлин Р.Л. Магнетохимия. – М.: Мир, 1989. – 400с.
 119. Селвуд П. Магнетохимия. – М: Издательство иностранной литературы, 1958. – 458с.
 120. 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.
 121. 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.

122. 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.
123. Zhang, K.; Way, J.D. Palladium-Copper Membranes for Hydrogen Separation // *Sep. and Purif. Technol.* – 2017. – V. 186. – P. 39-44.
124. Крисюк В.В., Дурасов В.Б., Игуменов И.К. β -дикетонаты свинца(II) // *Сибирский хим. журн.* – 1991. – №4. – С. 82-85.
125. Morris M. L., Moshier R. W. and Sievers R. Infrared spectra of metal chelate compounds of hexafluoroacetylacetone // *Inorg. Chem.* – 1963. – V. 2. – P. 411-412.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Т а б л и ц а П1

Кристаллографические данные и условия дифракционного эксперимента полученных монометалльных комплексов 5, 7, 9-11

Соединение	5 – Ni(L ²) ₂	7 – Zn(L ²) ₂	9 – Zr(L ²) ₄	10 – Zr(L ³) ₄	11 – Pb(L ³) ₂
Стехиометрическая формула	C ₄₄ H ₇₆ O ₁₂ Ni ₂	C ₄₄ H ₇₆ O ₁₂ Zn ₂	C ₈₈ H ₁₅₂ O ₂₄ Zr ₂	C ₃₂ H ₄₀ L ₄ O ₁₂ Zr	C ₁₆ H ₂₀ F ₆ O ₆ Pb
Молекулярный вес	914.46	927.78	1776.54	935.86	629.51
Температура	110(2) К	110(2) К	150(2) К	150(2) К	150(2) К
Длина волны	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Сингония	ромбическая	ромбическая	триклинная	моноклинная	моноклинная
Пространственная группа	Pna2 ₁	Pna2 ₁	P -1	C2/c	P2 ₁ /n
Параметры ячейки	a = 20.5742(5) Å b = 20.5514(6) Å c = 11.7301(3) Å	a = 20.4073(3) Å b = 20.4798(3) Å c = 12.0058(2) Å	a = 12.1350(7) Å b = 19.7733(10) Å c = 21.0526(12) Å α = 83.338(2)° β = 89.571(2)° γ = 73.515(2)°	a = 12.193(2) Å b = 21.922(4) Å c = 15.585(3) Å β = 101.51(3)°	a = 10.9424(2) Å b = 18.5212(5) Å c = 11.3614(3) Å β = 117.2850(10)°
Объём	4959.8(2) Å ³	5017.7(1) Å ³	xx	4082.1(1) Å ³	2046.38(9) Å ³
Z	4	4	2	4	4
Плотность (расчетная)	1.225 г/см ³	1.228 г/см ³	1.227 г/см ³	1.523 г/см ³	2.043 г/см ³
Коэффициент поглощения	0.813 мм ⁻¹	1.010 мм ⁻¹	0.284 мм ⁻¹	0.379 мм ⁻¹	8.327 мм ⁻¹
F(000)	1968	1984	1904	1904	1200
Размер кристалла	0.282 x 0.235 x 0.216 мм ³	0.20 x 0.18 x 0.11 мм ³	0.30 x 0.20 x 0.12 мм ³	0.38 x 0.16 x 0.10 мм ³	0.35 x 0.20 x 0.15 мм ³
Диапазон сбора данных по θ	от 1.982 до 61.246	от 3.93 до 61.10	от 2.31 до 30.56°	от 1.94 до 30.55°	от 3.91 до 30.53°
Диапазон h,k,l	-17 ≤ h ≤ 29, -19 ≤ k ≤ 29, -16 ≤ l ≤ 16	-26 ≤ h ≤ 29, -29 ≤ k ≤ 24, - 17 ≤ l ≤ 16	-17 ≤ h ≤ 16, -28 ≤ k ≤ 25, -30 ≤ l ≤ 27	-17 ≤ h ≤ 16, -30 ≤ k ≤ 31, -22 ≤ l ≤ 22	-13 ≤ h ≤ 15, -26 ≤ k ≤ 26, -14 ≤ l ≤ 16
Число измеренных рефлексов	37282	52125	40810	19897	23916
Число независимых рефлексов	14312 [R(int) = 0.0310]	15012 [R(int) = 0.0335]	23695 [R(int) = 0.0528]	5758 [R(int) = 0.0508]	6243 [R(int) = 0.0369]
Полнота сбора данных по θ	95.8	99.0		87.0 %	99.4 % (θ = 25.25°)
Макс. и мин. пропускание	0.8622 и 0.7603	ии	0.9667 и 0.9197	0.9631 и 0.8693	0.3681 и 0.1586
Метод уточнения	полноматричный МНК по F ²	полноматричный МНК по F ²	полноматричный МНК по F ²	полноматричный МНК по F ²	полноматричный МНК по F ²
Число рефлексов / огр. / параметров	14312 / 103 / 525	15012 / 114 / 495	23695 / 0 / 1076	5758 / 0 / 264	6243 / 0 / 268
S-фактор по F ²	1.029	1.033	0.893	1.809	1.084
R-фактор [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0480, wR ₂ = 0.1244	R ₁ = 0.0395, wR ₂ = 0.0950	R ₁ = 0.0673, wR ₂ = 0.1620	R ₁ = 0.1144, wR ₂ = 0.2955	R ₁ = 0.0265, wR ₂ = 0.0680
R-фактор (все данные)	R ₁ = 0.0599, wR ₂ = 0.1310	R ₁ = 0.0491, wR ₂ = 0.0997	R ₁ = 0.1311, wR ₂ = 0.1757	R ₁ = 0.1437, wR ₂ = 0.3046	R ₁ = 0.0323, wR ₂ = 0.0699
Коэффициент экстинкции			0.0012(3)	0.0006(7)	
Параметр абсолютности структуры	-0.006(6)	-0.004(3)			
Макс. и мин. остаточной эл. плотности	0.74 и -0.40	0.58 и -0.40	0.836 и -0.593 е/Å ³	1.589 и -0.938 е/Å ³	4.107 и -1.331 е/Å

Масс-спектры $\text{Cu}(\text{L}^2)(\text{dpm})$, $\text{Cu}(\text{dpm})_2$ и $\text{Cu}(\text{L}^2)_2$

m/z	Отнесение пика, R= C ₄ H ₉ , R'= C ₄ H ₉ O	Интенсивность, %		
		Cu(dpm) ₂	Cu(L ²) ₂ [110]	Cu(L ²)(dpm)
461	[Cu(L ²) ₂] ⁺	-	10	-
429	[Cu(dpm) ₂] ⁺	23	-	25
404	[Cu(L ²) ₂ -R] ⁺	-	14	-
388	[CuL ² (RCOCHCO)] ⁺	-	130	29
372	[Cu(dpm)(RCOCHCO)] ⁺	64	-	118
358		-	23	-
331	[Cu(L ²) ₂ -R-R'/CuL(dpm)-2R] ⁺	-	57	16
315	[Cu(RCOCHCO) ₂] ⁺	100	100	100
262	[CuL ²] ⁺	-	57	-
246	[Cu(dpm)] ⁺	12		39
231	[CuL ² -OCH ₃] ⁺	-	79	20
204	[Cu(RCOCHCOCH ₃)] ⁺	7	42	14
189	[Cu(RCOCHCO)] ⁺	49	114	73
173	[Cu(RCOCHCO)-16] ⁺	8	21	-

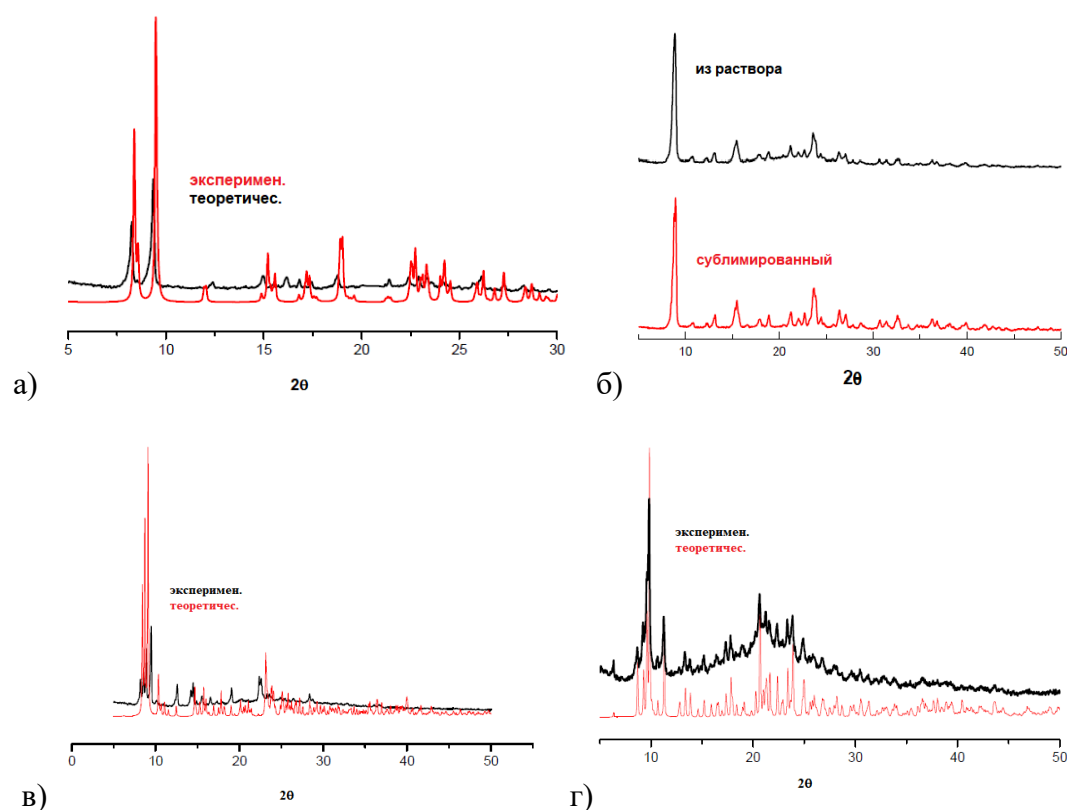


Рис. П1. Сравнение экспериментальной (сублимированной) и теоретической диффрактограмм гетерометаллических комплексов **19-22**, **19** – [транс- Cu(L³)₂(Pb(hfa)₂)₂] (а), **20** – [транс-Cu(L¹)₂Pb(hfac)₂]_n (б), **21** – [транс-Cu(L⁴)₂Pb(hfac)₂]_n (в), **22** – [цис-Cu(L⁵)₂Pb(hfa)₂] (г)

Кристаллографические данные и условия дифракционного эксперимента монометаллических комплексов 12, 13, 14, Cu(L⁴)₂

Соединение	12 – [Fe(L ³) ₂ OEt] ₂	13 – [Fe(L ³) ₂ O ⁱ Pr] ₂	16 – [Ni(L ²)(dpm)] ₂	Cu(L ⁴) ₂
Стехиометрическая формула	C ₃₆ H ₅₀ F ₁₂ O ₁₄ Fe ₂	C ₃₈ H ₅₄ F ₁₂ Fe ₂ O ₁₄	C ₄₄ H ₇₆ Ni ₂ O ₁₀	C ₁₆ H ₂₀ CuF ₆ O ₈
Молекулярный вес	1046.46	1074.51	882.47	517.86
Температура	200 К	200 К	296(2) К	173(2)
Длина волны	0.71073	0.71073	0.71073 Å	0.71073
Сингония	триклинный	орторомбическая	ромбическая	триклинная
Пространственная группа	P-1	Pbca	Pna2 ₁	P-1
Параметры ячейки	a = 8.6968 (15) Å b = 10.9946 (17) Å c = 14.019 (2) Å α = 67.435 (5)° β = 82.812 (6)° γ = 80.323 (6)°	a = 17.734 (1) Å b = 15.6851 (10) Å c = 17.9767 (12) Å β = 90°	a = 20.6872(14) Å b = 20.7718(13) Å c = 12.0119(8) Å β = 90°	a = 8.350(4) Å b = 11.106(5) Å c = 11.760(5) Å α = 72.427(13)° β = 89.842(15)° γ = 87.860(15)°
Объём	1217.5 (3) Å ³	5000.4 (5) Å ³	5161.6(6) Å ³	1039.0(8)
Z	1	4	4	2
Плотность (расчетная)	1.427 г/см ³	1.427 г/см ³	1.136 г/см ³	1.655 г/см ³
Коэффициент поглощения	0.70 мм ⁻¹	0.68 мм ⁻¹	0.776 мм ⁻¹	1.15 мм ⁻¹
F(000)	538.0	2216.0	1904	526
Размер кристалла	0.15 × 0.08 × 0.04 мм ³	0.55 × 0.45 × 0.19 мм ³	0.15 × 0.14 × 0.07 мм ³	0.25 × 0.19 × 0.04 мм ³
Диапазон сбора данных по θ			от 1.96 до 30.56°.	от 1.8 до 25.3°
Диапазон h,k,l	-10 ≤ h ≤ 10, -13 ≤ k ≤ 13, -16 ≤ l ≤ 16	-26 ≤ h ≤ 26, -23 ≤ k ≤ 23, -26 ≤ l ≤ 26	-29 ≤ h ≤ 29, -20 ≤ k ≤ 29, -16 ≤ l ≤ 17	-10 ≤ h ≤ 9, -13 ≤ k ≤ 13, -14 ≤ l ≤ 14
Число измеренных рефлексов	22626	57029	57762	14517
Полнота сбора данных по θ	99.4% (θ = 25.026)	99.4% (θ = 32.070)	99.8%, θ = 25.25°	97.6
Макс. и мин. пропускание	0.887 и 0.928	0.571 и 0.746	0.9477 и 0.8924	0.646 and 0.463
Метод уточнения	полноматричный МНК по F ²	полноматричный МНК по F ²	полноматричный МНК по F ²	полноматричный МНК по F ²
S-фактор по F ²	1.02	1.07	0.818	1.343
R-фактор [I > 2σ(I)]	R1 = 0.057, wR2 = 0.160	R1 = 0.081, wR2 = 0.316,	R1 = 0.0666, wR2 = 0.1214	R1 = 0.1311, wR2 = 0.3542
R-фактор (все данные)			R1 = 0.2278, wR2 = 0.1508	R1 = 0.2202, wR2 = 0.4156
Макс. и мин. остаточной эл. плотности	1.13 и 0.57 е/Å ³	1.43 и -0.66 е/Å ³	0.294 и -0.280 е/Å ³	1.35 / -1.16 е/Å ³

Кристаллографические данные и условия дифракционного эксперимента гетерометаллических комплексов 19-22

Соединение	19 – [транс-Cu(L ³) ₂ (Pb(hfac)) ₂]	20 – [транс-Cu(L ¹) ₂ Pb(hfac)) ₂] _n	21 – [транс-Cu(L ⁴) ₂ Pb(hfac)) ₂]	22 – [цис-Cu(L ⁵) ₂ Pb(hfa)) ₂]
Стехиометрическая формула	C ₃₆ H ₂₄ F ₃₀ O ₁₄ Pb ₂ Cu	C ₂₆ H ₂₈ F ₁₂ O ₁₀ PbCu	C ₂₄ H ₁₈ F ₁₈ O ₁₂ PbCu	C ₂₆ H ₂₂ F ₁₈ O ₁₂ PbCu
Молекулярный вес	1728.48	999.21	1111.11	1139.16
Температура	150(2)К	296(2)К	150(2)К	296(2) К
Длина волны				
Сингония	моноклинная	моноклинная	триклинная	моноклинная
Пространственная группа	P2 ₁ /c	C2/c	P-1	P2 ₁ /n
Параметры ячейки	a = 11.8083(7) Å b = 21.0897(11) Å c = 21.0897(11) Å β = 119.1593(19) °	a = 11.8718(3) Å b = 11.8718(3) Å c = 11.8718(3) Å β = 108.1630(10) °	a = 11.319(2) Å b = 11.688(2) Å c = 14.269(3) Å α = 85.768(6) ° β = 84.525(6) ° γ = 63.733(6) °	a = 9.9048(3) Å b = 19.0661(6) Å c = 0.4118(6) Å β = 94.939(1) °
Объём	2587.8(2) Å ³	3346.84(15) Å ³	1684.0(6) Å ³	3840.4(2) Å ³
Z	2	4	2	4
Плотность (расчетная)	2.218 г/см ³	1.983 г/см ³	2.191 г/см ³	1.970 г/см ³
Коэффициент поглощения	7.065 мм ⁻¹	5.777 мм ⁻¹	5.782 мм ⁻¹	5.073 мм ⁻¹
F(000)	1630	1932	1062	2188
Размер кристалла	0.06 × 0.04 × 0.04 мм ³	0.10 × 0.08 × 0.05 мм ³	0.18 × 0.15 × 0.14 мм ³	0.330 × 0.320 × 0.010 мм ³
Диапазон сбора данных по θ	от 1.93 до 30.79	от 2.82 до 30.5°	от 1.94 до 30.79°	от 2.600 до 27.876°
Диапазон h,k,l	-16 ≤ h ≤ 16, -30 ≤ k ≤ 30, -17 ≤ l ≤ 16	2.82–30.53, -28 ≤ k ≤ 26, -21 ≤ l ≤ 21	-16 ≤ h ≤ 16, -16 ≤ k ≤ 16, -16 ≤ l ≤ 16	-13 ≤ h ≤ 13, -25 ≤ k ≤ 25, -26 ≤ l ≤ 26
Число измеренных рефлексов	72199	20009	20389	
Полнота сбора данных по θ = 25.25°	86.6%	99.3%	67.6%	99.9%
Макс. и мин. пропускание	0.7653 и 0.6765	0.7610 и 0.5958	0.4982 и 0.4225	0.6476 и 0.4553
Метод уточнения	полноматричный МНК по F ²	полноматричный МНК по F ²	полноматричный МНК по F ²	полноматричный МНК по F ²
S-фактор по F ²	0.817	1.005	0.956	1.044
R-фактор [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0342, wR2 = 0.0421	R1 = 0.0441, wR2 = 0.0880	R1 = 0.0591, wR2 = 0.1480	R1 = 0.0311, wR2 = 0.0856
R-фактор (все данные)	R1 = 0.0749, wR2 = 0.0465	R1 = 0.0897, wR2 = 0.0977	R1 = 0.0591, wR2 = 0.1480	R1 = 0.0443, wR2 = 0.0963
Макс. и мин. остаточной эл. плотности	0.880 и -1.179 е/Å ³	0.980 / -1.225 е	2.333 / -1.029 е/Å ³	0.984 / -0.689 е/Å ³

Кристаллографические данные и условия дифракционного эксперимента гетерометаллических комплексов 14, 17, 18

Соединение	14 – [Pd(L ³) ₂ Cu(hfa) ₂]	17 – [Pb(L ³) ₂ Co ₂ (hfac) ₄]	18 – [Pb(L ³) ₂ Ni ₂ (hfac) ₄]
Стехиометрическая формула	C ₂₆ H ₂₂ F ₁₈ O ₁₀ CuPd	C ₃₆ H ₂₄ F ₃₀ O ₁₄ PbCo ₂	C ₃₆ H ₂₄ F ₃₀ Ni ₂ O ₁₄ Pb
Молекулярный вес	1006.38	1575.36	1575.16
Температура	296(2) К	296(2) К	296(2) К
Длина волны	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Сингония	моноклинная	моноклинная	моноклинная
Пространственная группа	P2 ₁ /c	C2/c	C2/c
Параметры ячейки	a = 7.9947(18) Å b = 19.277(4) Å c = 13.609(3) Å β = 118.298(15)°	a = 17.8447(13) Å b = 20.7486(15) Å c = 16.7494(11) Å β = 118.645(2)°	a = 17.754(3) Å b = 20.693(3) Å c = 16.802(3) Å β = 117.670(6)°
Объём	1846.7(7) Å ³	5442.5(7) Å ³	5466.7(15) Å ³
Z	2	8	4
Плотность (расчетная)	1.810 г/см ³	1.923 г/см ³	1.914 г/см ³
Коэффициент поглощения	1.203 мм ⁻¹	3.847 мм ⁻¹	3.912 мм ⁻¹
F(000)	990	3032	3040
Размер кристалла	0.22 x 0.14 x 0.12 мм ³	0.289 x 0.177 x 0.155 мм ³	0.210 x 0.190 x 0.190 мм ³
Диапазон сбора данных по θ	от 2.00 до 24.63°	от 1.687 до 28.792°	3.028 to 27.480 deg
Диапазон h,k,l	-9<h<9, -17<k<22, -15<l<15	22<h<24, -27<k<25, -22<l<22	-23<h<23, -26<k<25, -19<l<21
Число измеренных рефлексов	13097	36966	26857
Полнота сбора данных по θ = 25.25°	98.7 % (θ = 24.63°)	99.9 %	99.8 %
Макс. и мин. пропускание	0.8691 и 0.7778		
Метод уточнения	полноматричный МНК по F ²	полноматричный МНК по F ²	полноматричный МНК по F ²
S-фактор по F ²	0.851	1.137	1.029
R-фактор [I>2σ(I)]	R1 = 0.0440, wR2 = 0.0973	R1 = 0.0331, wR2 = 0.0847	R1 = 0.0319, wR2 = 0.0793
R-фактор (все данные)	R1 = 0.0960, wR2 = 0.1101	R1 = 0.0426, wR2 = 0.0875	R1 = 0.0505, wR2 = 0.0891
Макс. и мин. остаточной эл. плотности	0.578 и -0.972 е/Å ³	1.261 и -0.808 е/Å ³	0.904 и -0.721 е/Å ³

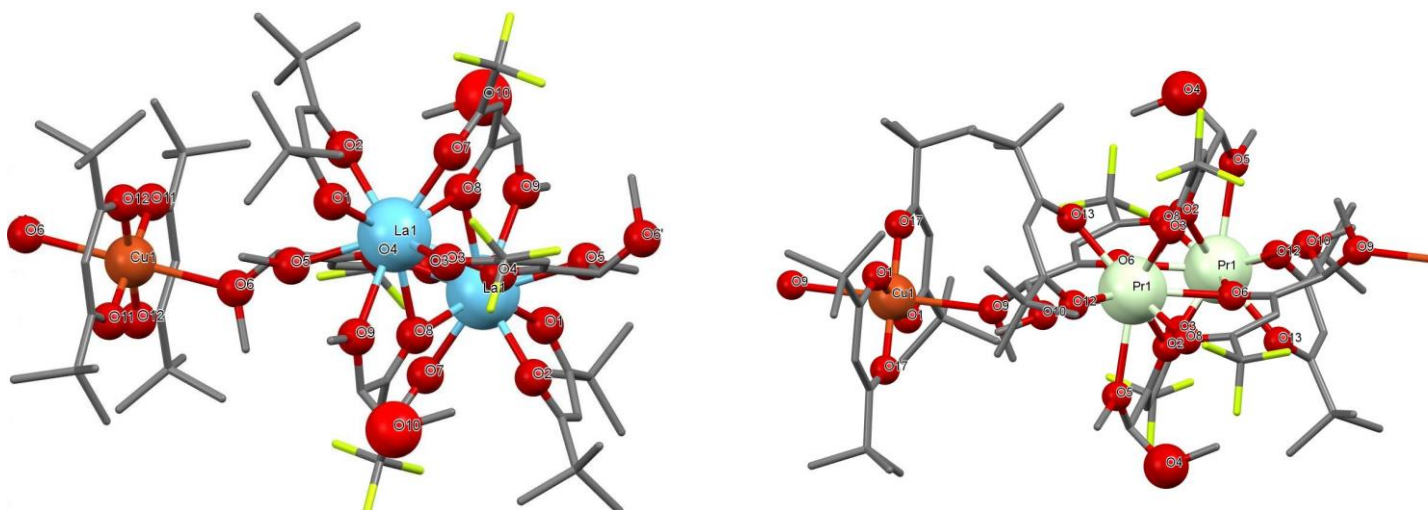
Кристаллографические данные и условия дифракционного эксперимента гетерометаллических комплексов 23-26

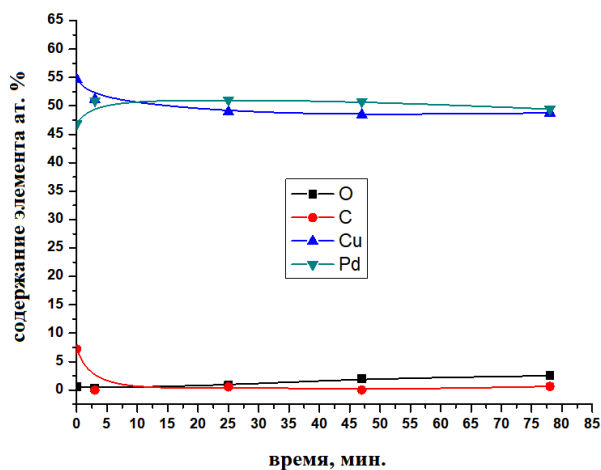
Соединение	26 – [La(L ³) ₂ (dpm)] ₂	27 – [La(L ³) ₃] ₂	28 – [La(L ⁴) ₂ (dpm)] ₂ Cu(dpm) ₂	29 – [Pr(L ⁴) ₂ (dpm)] ₂ Cu(dpm) ₂
Стехиометрическая формула	C ₅₄ H ₇₈ F ₁₂ La ₂ O ₁₆	C ₄₈ H ₆₀ F ₁₈ La ₂ O ₁₈	C ₇₂ H ₁₀₈ F ₁₂ CuLa ₂ O ₂₄	C ₇₂ H ₁₀₈ F ₁₂ CuPr ₂ O ₂₄
Молекулярный вес	1488.98	1544.78	1926.94	1930.95
Температура	150(2) К	150(2) К	200(2) К	200(2) К
Длина волны	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Сингония	триклинная	триклинная	моноклинная	моноклинная
Пространственная группа	P-1	P-1	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n
Параметры ячейки	a = 12.1370(3) Å b = 12.4758(3) Å c = 12.6985(3) Å α = 69.835(1)° β = 84.795(1)° γ = 63.402(1)°	a = 12.1370(3) Å b = 12.4758(3) Å c = 12.6985(3) Å α = 69.8350(10)° β = 84.7950(10)° γ = 63.4020(10)°	a = 13.0379(8) Å b = 21.9845(13) Å c = 15.0964(8) Å β = 97.289(2)°	a = 13.0009(6) Å b = 21.9732(1) Å c = 15.0612(6) Å β = 97.354(2)°
Объем	1609.27(7) Å ³	1609.27(7) Å ³	4292.1(4) Å ³	4267.2(3)
Z	1	1	2	2
Плотность (расчетная)	1.536 г/см ³	1.594 г/см ³	1.491 г/см ³	1.503 г/см ³
Коэффициент поглощения	1.405 мм ⁻¹	1.423 мм ⁻¹	1.317 мм ⁻¹	1.466 мм ⁻¹
F(000)	752	768	1966	1974
Размер кристалла	0.15 x 0.15 x 0.10 мм ³	0.15 x 0.15 x 0.10 мм ³	0.320 x 0.080 x 0.030 мм ³	0.57 x 0.11 x 0.05 мм ³
Диапазон сбора данных по θ	от 1.71 до 30.61°.	от 1.71 до 30.61°.	от 2.687 до 29.443°	от 2.3 до 34.4°
Диапазон h,k,l	-17 ≤ h ≤ 16, -17 ≤ k ≤ 16, -18 ≤ l ≤ 17	-17 ≤ h ≤ 16, -17 ≤ k ≤ 16, -18 ≤ l ≤ 17	-18 ≤ h ≤ 18, -30 ≤ k ≤ 30, -20 ≤ l ≤ 20	-20 ≤ h ≤ 20, -34 ≤ k ≤ 34, -23 ≤ l ≤ 22
Число измеренных рефлексов	21966	21959	94240	115128
Полнота сбора данных по θ = 25.25°	71.6 %, θ = 30.61°	71.6 %, θ = 30.61°	99.7 %	99.9
Макс. и мин. пропускание	0.8723 и 0.8169	0.8708 и 0.8149		
Метод уточнения	полноматричный МНК по F ²	полноматричный МНК по F ²	полноматричный МНК по F ²	полноматричный МНК по F ²
S-фактор по F ²	0.993	1.011	1.068	1.294
R-фактор [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0377, wR2 = 0.0762	R1 = 0.0413, wR2 = 0.0919	R1 = 0.0333, wR2 = 0.0857	R1 = 0.0491, wR2 = 0.1249
R-фактор (все данные)	R1 = 0.0472, wR2 = 0.0778	R1 = 0.0509, wR2 = 0.0940	R1 = 0.0511, wR2 = 0.1003	R1 = 0.0696, wR2 = 0.1368
Макс. и мин. остаточной эл. плотности			1.033 и - 0.871 е.А ⁻³	2.29 / -1.02 е.А ⁻³

Основные длины связей и углы для гетерометаллических комплексов типа $[(Ln(L^4)_2(dpm))_2Cu(dpm)_2]$, Ln = La, Pr

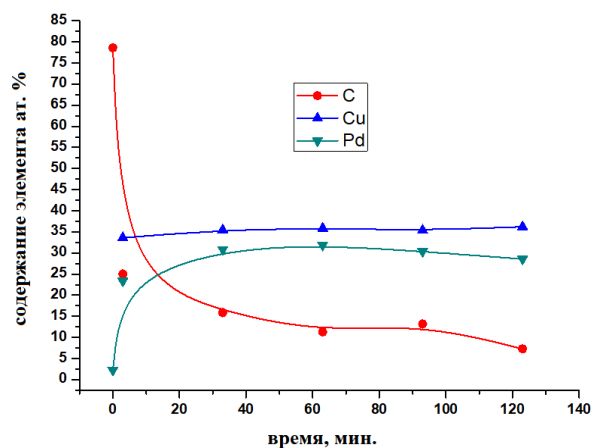
Расстояние, Å				Угол, град			
28 – $[La(L^4)_2(dpm))_2Cu(dpm)_2]$		29 – $[Pr(L^4)_2(dpm))_2Cu(dpm)_2]$		28 – $[La(L^4)_2(dpm))_2Cu(dpm)_2]$		29 – $[Pr(L^4)_2(dpm))_2Cu(dpm)_2]$	
La(1)-O(1)	2.384(2)	Pr(1)-O(3)	2.464(3)	O(1)-La(1)-O(2)	70.28	O(2)-Pr(1)-O(3)	66.85(8)
La(1)-O(2)	2.452(2)	Pr(1)-O(8)	2.485(2)	O(1)-La(1)-O(3)	78.02(6)	O(2)-Pr(1)-O(5)	57.32(7)
La(1)-O(3)	2.522(2)	Pr(1)-O(12)	2.345(2)	O(1)-La(1)-O(7)	81.75(7)	O(2)-Pr(1)-O(12)	134.34(8)
La(1)-O(7)	2.502(2)	Pr(1)-O(13)	2.412(3)	O(2)-La(1)-O(3)	135.26(7)	O(5)-Pr(1)-O(8)	67.51
La(1)-O(4)	2.620(2)	Pr(1)-O(2)	2.602(2)	O(2)-La(1)-O(7)	74.72(7)	O(6)-Pr(1)-O(8)	65.69(8)
La(1)-O(8)	2.637(2)	Pr(1)-O(6)	2.606(2)	O(3)-La(1)-O(4)	64.86	O(8)-Pr(1)-O(13)	135.63(8)
La(1)-O(5)*	2.764(2)	Pr(1)-O(5)*	2.739(2)	O(7)-La(1)-O(3)	70.11(7)	O(12)-Pr(1)-O(13)	71.08(8)
La(1)-O(9)*	2.758(2)	Pr(1)-O(10)*	2.752(2)	O(7)-La(1)-O(8)	65.94	O(13)-Pr(1)-O(10)	70.26(8)
Cu(1)-O(12)	1.938(2)	Cu(1)-O(1)	1.941	O(11)-Cu(1)-O(11)	180.00(9)	O(1)-Cu(1)-O(1)	180.00
Cu(1)-O(11)	1.919(2)	Cu(1)-O(17)	1.915	O(12)-Cu(1)-O(11)	92.43	O(1)-Cu(1)-O(17)	92.5
Cu(1)-O(6)*	2.604(2)	Cu(1)-O(9)*	2.601				
La...La	3.854(3)	Pr...Pr	3.793				

* – мостиковые связи

Рис. П2. Фрагмент координационных полимеров $[(Ln(L^4)_2(dpm))_2Cu(dpm)_2]$, Ln = La, Pr



а)



б)

Рис. ПЗ. Сравнение концентраций основных компонентов в Cu-Pd пленках, полученных при 400 °С (а) и 400 °С + ВУФ-излучение (б) из **14** – $[\text{Pd}(\text{L}^3)_2\text{Cu}(\text{hfa})_2]$

Т а б л и ц а П 7.

Фазовый состав медно-палладиевых пленок полученных из **14 – $[\text{Pd}(\text{L}^3)_2\text{Cu}(\text{hfa})_2]$ гетерометаллического комплекса на кварцевых подложках**

Температура осаждения, °С	Фаза	Содержание ±10 вес. %	Параметры элемент. ячейки, Å	ат. % Pd	
				РФА	ААС
200	ОЦК	88	2.975(10)	47	44
	ГЦК	12	3.76(1)	48	
300	ОЦК	100	2.970	42	51
	ГЦК	0			
350	ОЦК	100	2.970	42	50
	ГЦК	0			
400	ОЦК	100	2.969	42	50
	ГЦК	0	3.722(5)		
200+ВУФ	ОЦК	42	2.970(5)	42	45
	ГЦК	58	3.777(5)	55	
250+ ВУФ	ОЦК	95	2.975	45	45
	ГЦК	5			
300+ ВУФ	ОЦК	100	2.971	43	50
350+ ВУФ	ОЦК	100	2.969	42	
400+ ВУФ	ОЦК	95	2.974(1)	44	38
	ГЦК	5	3.785(5)	58	