

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА  
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

на правах рукописи

ДОРОВСКИХ Светлана Игоревна

**СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ЛЕТУЧИХ ХЕЛАТОВ  
НИКЕЛЯ(II) И КОБАЛЬТА(II) С РАЗЛИЧНОЙ КОМБИНАЦИЕЙ  
О,N-ДОНОРНЫХ АТОМОВ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ  
МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ МОСVD**

02.00.01 – неорганическая химия

02.00.04 – физическая химия

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук,  
Н. Б. Морозова

Новосибирск – 2014

# ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>1. ВВЕДЕНИЕ</b> .....	5
<b>2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР</b> .....	9
<b>2.1. Летучие соединения Ni и Co с C, P, N-донорными атомами</b> .....	10
<b>2.1.1. Основные классы комплексов Ni(II) и Co(II, III) с органическими лигандами</b> .....	18
2.1.2. Комплексы Ni и Co с O,O-донорными атомами лигандами .....	18
2.1.1. Комплексы Ni и Co с N,N-донорными атомами .....	22
2.1.4. Комплексы Ni и Co с O,N-донорными атомами .....	33
2.1.5. Комплексы Ni и Co с O,S- и S,S-донорными атомами .....	38
<b>2.2. Термические свойства соединений Ni и Co</b> .....	42
2.2.1. Термическое поведение комплексов Ni и Co в конденсированной фазе.....	42
2.2.2. Измерение температурных зависимостей давлений насыщенного пара комплексов Ni и Co .....	46
<b>2.3. Использование летучих соединений Ni и Co в MOCVD процессах</b> .....	52
2.3.1. Получение биметаллических слоев на основе Co .....	55
<b>2.4. Заключение</b> .....	56
<b>3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ</b> .....	58
<b>3.1. Синтез комплексов Ni(II) и Co(II)</b> .....	59
3.1.1. Исходные реагенты и растворители .....	59
3.1.2. Объекты исследования и методики синтеза комплексов Ni(II) и Co(II).....	60
3.1.2.1 Синтез иминокетонатов и комплексов Ni(II) и Co(II) с основанием Шиффа.....	61
3.1.2.2 Синтез аддуктов Ni(II) и Co(II) с пропилендиамином и 2,2-диметилпропилендиамином .....	63
3.1.2.3 Синтез дииминатов Ni(II) и Co(II) .....	64
<b>3.2. Методы исследования и идентификации комплексов Ni(II) и Co(II)</b> .....	66
3.2.1. Методы идентификации комплексов Ni(II) и Co(II) .....	66
3.2.2. Методы анализа Ni и Co-содержащих покрытий .....	69
<b>3.3. Методы характеристики комплексов Ni(II) и Co(II)</b> .....	71
3.3.1. Кристаллохимический анализ.....	71
3.3.2. Дипольные моменты аддуктов Ni(II).....	71
<b>3.3.3. Методы исследования термических свойств комплексов Ni(II) и Co(II)</b> .....	71

3.2.3.1. Термогравиметрический метод .....	71
3.2.3.2. Дифференциально-сканирующая калориметрия .....	72
3.2.3.3. Измерение давления насыщенного пара методом потока .....	72
3.2.3.4. Измерение давления насыщенного пара статическим методом .....	73
3.3.3.5. Измерение давления пара методом Кнудсена .....	74
<b>3.4. Осаждение Ni- и Co-содержащих пленок методом MOCVD .....</b>	<b>74</b>
3.4.1. Условия осаждения Ni- и Co-содержащих покрытий методом MOCVD .....	74
3.4.2. Подложки (материал, размер, методы очистки) .....	76
<b>4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ .....</b>	<b>77</b>
<b>4.1. Синтез и идентификация комплексов Ni(II) и Co(II) .....</b>	<b>77</b>
4.1.1. Аддукты β-дикетонатов Ni(II) и Co(II) с пропилендиамином .....	77
4.1.2. Иминокетонаты Ni(II) и Co(II) .....	80
4.1.3. Хелаты Ni(II) и Co(II) с основанием Шиффа .....	81
4.1.4. Дииминаты Ni(II) и Co(II) .....	83
<b>4.2. Исследование кристаллических структур комплексов Ni(II) и Co(II) .....</b>	<b>85</b>
4.2.1 Аддукты β-дикетонатов Ni(II) и Co(II) с пропилендиамином .....	85
4.2.2. Иминокетонаты и дииминаты Ni(II) и Co(II) .....	87
4.2.3. Хелаты Ni(II) и Co(II) с основанием Шиффа .....	90
<b>4.3. Термические свойства комплексов Ni(II) и Co(II) в конденсированной фазе .....</b>	<b>92</b>
4.3.1 Аддукты β-дикетонатов Ni(II) и Co(II) с пропилендиамином .....	92
4.3.2. Иминокетонаты Ni(II) и Co(II) .....	94
4.3.3. Хелаты Ni(II) и Co(II) с основанием Шиффа .....	95
4.3.4. Дииминат Co(II) .....	96
<b>4.4. Давления насыщенного пара комплексов Ni(II) и Co(II) .....</b>	<b>97</b>
<b>4.5. Особенности процессов фрагментации хелатов Ni(II) .....</b>	<b>101</b>
<b>4.6. Получение никельсодержащих покрытий методом MOCVD .....</b>	<b>105</b>
4.6.1. Характеристики никельсодержащих покрытий, полученных из предшественников с различными типами терминальных заместителей .....	105
4.6.2. Характеристики никельсодержащих покрытий, полученных из предшественников с различной комбинацией донорных атомов .....	109
<b>4.7. Получение кобальтсодержащих покрытий методом MOCVD .....</b>	<b>111</b>
4.7.1. Влияние температуры осаждения на магнитные свойства кобальтсодержащих покрытий .....	114

4.7.2. Влияние температуры испарителя на магнитные свойства кобальтсодержащих покрытий.....	117
<b>4.8. Осаждение биметаллических слоев <math>Co_xPt_{(1-x)}</math>.....</b>	<b>119</b>
<b>5. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....</b>	<b>122</b>
<b>ЛИТЕРАТУРА.....</b>	<b>124</b>
<b>БЛАГОДАРНОСТИ</b>	
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ</b>	

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы.** Функциональные слои на основе Ni и Co используются в различных областях науки и техники в качестве защитных покрытий электродов, пленочных контактов с низким электросопротивлением, барьерных и проводящих слоев в МДМ («металл – диэлектрик – металл») ячейках памяти. Биметаллические композиционные слои  $\text{Co}_x(\text{Ni}_x)\text{Pt}_{(1-x)}$  являются перспективными материалами для создания магнитных систем с ультравысокой плотностью записи данных (винчестеры, компакт-диски).

Химическое осаждение из паровой фазы с использованием металл-органических соединений (**МОСVD**) – один из методов формирования пленок, отличительной особенностью которого является возможность управления параметрами осаждения, и вследствие этого – характеристиками получаемых слоев: составом, структурой, морфологией, толщиной. Ключевую роль в разработке играет выбор исходных летучих реагентов (предшественников), поскольку режимы осаждения и дизайн реакторов определяются их физико-химическими свойствами.

Для успешной реализации МОСVD процессов необходимы предшественники, обладающие определенным набором свойств: высокое давление пара при относительно низких температурах (летучесть), термическая стабильность в конденсированной и газовой фазах, устойчивость при хранении, нетоксичность. Одним из перспективных классов летучих соединений Ni и Co, наиболее полно удовлетворяющих перечисленным требованиям, являются хелаты металлов с  $\beta$ -дикетонами, их производными и их аддукты, физико-химические свойства которых можно варьировать в широких пределах в зависимости от типа заместителей в лигандах, природы дополнительного лиганда и комбинации донорных атомов. Несмотря на определенные успехи в области синтеза и характеристики  $\beta$ -дикетонатов Ni(II) и Co(II), проблема получения предшественников с оптимальным набором физико-химических характеристик остается весьма актуальной.

Таким образом, развитие химии летучих комплексов Ni(II) и Co(II) с  $\beta$ -дикетонатными производными, включающее получение новых соединений и выявление общих закономерностей изменения их физико-химических свойств в зависимости от природы лигандов является одной из фундаментальных задач. Системные исследования в этой области актуальны для современного материаловедения, поскольку открывают перспективы целенаправленного выбора предшественников для формирования Ni- и Co-содержащих покрытий различного функционального назначения.

**Цель работы.** Синтез, характеристика и физико-химические исследования летучих комплексов Ni(II) и Co(II) с различной комбинацией O,N-донорных атомов в лигандах и

аддуктов металлов с  $\beta$ -дикетонами, выявление общих закономерностей изменения их физико-химических свойств в зависимости от состава и строения, а также разработка процессов осаждения металлосодержащих покрытий.

Для достижения поставленной цели решались **следующие задачи:**

– разработка и модифицирование методов синтеза летучих комплексов Ni(II) и Co(II) с  $\beta$ -дикетонатными, иминокетонатными, диаминатными, дииминатными лигандами, а также с основанием Шиффа, характеристика соединений методами элементного анализа, рентгеноструктурного анализа (РСТА), ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии;

– изучение термического поведения соединений в конденсированной фазе методами термогравиметрии (ТГ), дифференциально-термического анализа (ДТА), дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК);

– измерение температурных зависимостей давления насыщенного пара соединений, расчет термодинамических параметров процессов парообразования;

– изучение процессов термораспада паров соединений методом высокотемпературной масс-спектрометрии с привлечением данных квантово-химических расчетов;

– выбор предшественников и разработка процессов осаждения Ni- и Co- содержащих покрытий и биметаллических слоев  $\text{Co}_x\text{Pt}_{(1-x)}$ , а также их характеристика методами рентгенофазового (РФА), энергодисперсионного анализа (ЭДСА), сканирующей электронной (СЭМ), атомно-силовой микроскопии (АСМ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и спектроскопии протяжённой тонкой структуры рентгеновского поглощения (EXAFS).

**Научная новизна работы.** Впервые получены 13 комплексов Ni(II) и Co(II) с  $\beta$ -дикетонатными, иминокетонатными, диаминатными, карбоксилатными лигандами, а также с основанием Шиффа, разработаны методики их синтеза.

Проведен кристаллохимический анализ 17 соединений Co(II) и Ni(II).

Измерены температурные зависимости давления насыщенного пара и рассчитаны термодинамические параметры процессов парообразования для 6-ти комплексов Ni(II) и 3-х комплексов Co(II).

Разработаны процессы осаждения Ni- и Co-содержащих покрытий методом МОСVD, исследовано влияние природы предшественника и условий осаждения на их характеристики: состав, морфологию, магнитные свойства.

Методом МОСVD получены биметаллические композиционные слои  $\text{Co}_x\text{Pt}_{(1-x)}$  с различным содержанием компонентов.

**Практическая значимость.** Разработаны методы синтеза летучих хелатов Ni(II) и Co(II), позволяющие получать соединения с высокими выходами.

Результаты рентгеноструктурного исследования включены в Кембриджскую кристаллографическую базу данных (CSDB).

Полученные термодинамические параметры процессов парообразования соединений являются справочными данными, и, в совокупности с другими результатами, могут быть использованы для разработки процессов осаждения Ni- и Co-содержащих покрытий.

Предложенный подход к исследованию летучих координационных соединений Ni(II) и Co(II) может быть применен для целенаправленного выбора предшественников при формировании функциональных металлических слоев методом MOCVD.

Определены условия осаждения металлических (Ni, Co) и биметаллических слоев ( $\text{Co}_x\text{Pt}_{(1-x)}$ ), измерены их магнитные характеристики. Определены параметры осаждения слоев Co, обладающих высокими значениями величин намагниченности ( $M_r = 330$  и  $M_s = 450 \text{ emu/cm}^3$ ).

**На защиту выносятся:**

Методики синтеза, а также данные по характеристике комплексов Ni(II) и Co(II) с  $\beta$ -дикетонатными, иминокетонатными, диаминатными, дииминатными лигандами, а также с основанием Шиффа.

Результаты РСТА анализа комплексов Ni(II) и Co(II).

Результаты исследования термических свойств соединений в конденсированном состоянии и термодинамические величины процессов плавления.

Данные по температурным зависимостям давления насыщенного пара соединений и термодинамическим параметрам процессов парообразования.

Данные по осаждению Ni- и Co-содержащих покрытий и биметаллических слоев  $\text{Co}_x\text{Pt}_{(1-x)}$  методом MOCVD, результаты исследования их состава, структуры, морфологии и магнитных характеристик.

**Личный вклад автора.** Синтез, очистка соединений и обработка экспериментальных результатов (ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия, РФА) выполнены соискателем самостоятельно. Автором проведены MOCVD эксперименты по осаждению металлсодержащих покрытий на основе Ni и Co, а также слоев  $\text{Co}_x\text{Pt}_{(1-x)}$ . Анализ и интерпретация экспериментальных результатов были проведены автором самостоятельно, либо совместно с соавторами. Соискатель участвовал в разработке плана исследования, анализе полученных результатов и формулировке выводов. Подготовка публикаций по теме диссертации проводилась совместно с соавторами работ и научным руководителем.

**Апробация работы.** Основные результаты работы были представлены на V Всероссийской конференции студентов и аспирантов «Химия в современном мире» (Санкт-Петербург, 2011), на Втором семинаре по проблемам химического осаждения из газовой фазы в России (Новосибирск, 2011), на IV Всероссийской конференции по наноматериалам, (Москва, 2011), на XVIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (Samara, 2011), на 5th MPA Meeting (Portugal, 2011), на Конференции молодых ученых, посвященной 80-летию со дня рождения Г.А. Коковина (Новосибирск, 2011), на VI Всероссийской конференции студентов и аспирантов «Меделеев 2012» (Санкт-Петербург, 2012), на XIX Национальной конференции по использованию Синхротронного Излучения «СИ-2012» в России (Новосибирск, 2012), на Asia-Pacific academy of materials topical seminar «Films and Structures for Innovative Application» в России (Новосибирск, 2012), на 4th International Conference on Solid State Science and Technology (Малайзия, 2012), на II Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Высокие технологии в современной науке и технике» ВТСНТ (Томск, 2013), на Materials Integration International Center of Education and Research (Япония, 2013), на The Central and Eastern European Committee for Thermal Analysis and Calorimetry (Литва, 2013), на 19th International European Conference on Chemical Vapor Deposition (Болгария, 2013), на Школе-конференции молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы», посвящённой памяти профессора С.В. Земскова (Новосибирск, 2013).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 2 статьи в российских журналах, 5 статей в международных журналах и 15 тезисов в трудах конференций.

**Структура и объём работы.** Диссертация изложена на 137 страницах, содержит 58 рисунков и 37 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы (220 наименований) и приложения.

## ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

В настоящее время растет интерес к получению функциональных металлических слоев на основе Ni и Co, которые широко используются в современных областях науки и техники: в качестве магнитных слоев в магниторезистивных датчиках и головках считывания, барьерных и проводящих слоев в ячейках памяти МДМ («металл – диэлектрик – металл») и т.д.

Одним из методов получения пленок и слоев различного назначения является метод химического осаждения из паровой фазы – MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapour Deposition). Сущность метода MOCVD заключается в том, что компоненты формируемой пленки транспортируют в виде паров их летучих соединений в реактор, где на нагретой подложке происходит реакция термического разложения и образование материала покрытия. В качестве исходных веществ используют летучие соединения металлов с органическими лигандами. MOCVD является многопараметрическим процессом, при реализации которого варьируется большое число взаимозависимых технологических параметров (температуры испарителя ( $t_{исп.}$ ) и осаждения ( $t_{осажд.}$ ), общее давление в системе, парциальные давления газообразных компонентов, расходы газов-носителей и газов-реагентов, способы получения газовых смесей и методы их подачи в реакционную зону), что позволяет осуществлять прецизионный контроль процесса осаждения покрытий, и, следовательно, получать слои с заданными характеристиками.

Выбор предшественников играет ключевую роль в MOCVD процессах, поскольку параметры осаждения и дизайн MOCVD реакторов определяются физико-химическими свойствами используемых соединений. В этой связи особое внимание в обзоре литературы уделено химии предшественников Ni и Co: рассмотрены некоторые основные представители классов летучих соединений с O, N, P, S, C-донорными атомами, собрана имеющаяся информация по синтезу, структурам и термическим свойствам. По совокупности изложенных данных проведена оценка потенциального использования соединений в MOCVD процессах согласно следующим основным критериям:

1. Высокая упругость пара предшественника (летучесть);
2. Термическая устойчивость предшественника в конденсированном состоянии при температуре парообразования;
3. Стабильность в газовой фазе при температуре парообразования;
4. Умеренные температуры осаждения пленок, т.е. невысокий порог устойчивости паров предшественника;
5. Инертность паров предшественника и газообразных продуктов распада к материалу подложки;

б. Нетоксичность, устойчивость на воздухе, стабильность при хранении, высокий выход при синтезе, доступность исходных реагентов.

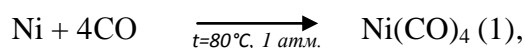
Синтез и исследование физико-химических свойств соединений, удовлетворяющих перечисленным требованиям, является важным как с практической, так и с фундаментальной зрения, поскольку способствует развитию химии летучих соединений Ni и Co. Кроме того, использование различных классов предшественников открывает перспективы получения Ni- и Co-содержащих покрытий, различных по составу, структуре, морфологии и функциональным характеристикам. В последней главе рассмотрены примеры применения предшественников для осаждения металлсодержащих покрытий.

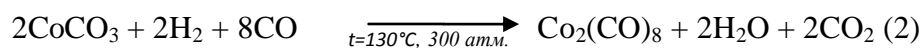
### 2.1. Летучие соединения Ni и Co с C, P, N-донорными атомами

Существует большое разнообразие различных классов летучих металлоорганических соединений Ni и Co (карбонилы, диены, олефины и их гетеролигандные соединения) [1-6]. Особенности их химии, строения и реакционной способности можно предсказать, руководствуясь правилом эффективного атомного номера Сиджвика, также известного как «правило, 18-ти электронов» [1-4], согласно которому атомы металлов стремятся дополнить 9 валентных орбиталей [ $nd^5$ ,  $(n+1)s$ ,  $(n+1)p^3$ ].

Карбонилы металлов ( $Ni(CO)_4$  и  $Co_2(CO)_8$ ) – первые летучие соединения, использованные в MOCVD процессах. Химическая связь в этих соединениях обусловлена вкладом двух компонентов:  $\sigma$  донорной ( $M \leftarrow C$ ) и  $\pi$  акцепторной ( $M \rightarrow C$ ), за счет которых связи M-C ослаблены, что приводит к высокой реакционной способности и низкой термической устойчивости соединений Ni и Co с CO-лигандами. Карбонилы металлов – высоколетучие, крайне токсичные соединения, как правило, хорошо растворимые в неполярных растворителях. Более детально особенности строения и свойства соединений Ni и Co с карбонильными лигандами и их производными рассмотрены в монографиях [1-6].

Промышленный способ получения  $Ni(CO)_4$  основан на нагревании металла, предварительно очищенного водяным паром, в атмосфере CO [2, 3]. Выход конечного продукта составляет 80% (схема 1). Для получения  $Co_2(CO)_8$  необходимо присутствие газа восстановителя. С наибольшим выходом (75-80%)  $Co_2(CO)_8$  был получен по схеме 2 при использовании карбоната Co [4]:



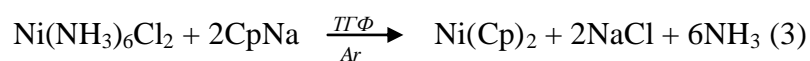


Протекание реакции (схема 2) может сопровождаться получением гидрокарбонила Со –  $\text{HCo}(\text{CO})_4$ , твердого соединения, устойчивого при низких температурах [4]. По данным РСТА, карбонилы Со обладают молекулярной структурой. В кристаллах  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  молекула состоит из двух фрагментов  $\text{Co}(\text{CO})_3$ , соединенных связью Со–Со  $d(\text{Co}–\text{Co}) = 2.54\text{Å}$  и двумя мостиковыми группами СО. В растворах эта форма находится в равновесии с другой формой –  $(\text{CO})_4\text{Co}–\text{Co}(\text{CO})_4$ , не содержащей мостиковых групп СО. Сравнение изоэлектронных моноядерных  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  и  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  показало, что расстояния  $d(\text{M}–\text{C})$  увеличиваются при переходе от Со к Ni и составляют 1.81 и 1.84Å, соответственно.

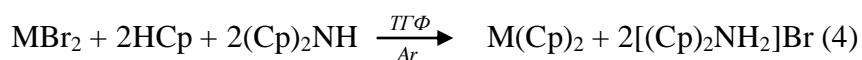
Термолиз карбониллов Ni и Со в инертной атмосфере сопровождается разложением соединений до металлов и завершается при температурах 40-60°C [5]. Окись углерода является сильным ингибитором процесса разложения. В атмосфере СО термодеструкция  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  осуществляется в интервале температур 45-135°C,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  полностью разлагается при 60-150°C. Величины давлений паров для карбониллов металлов при 25°C составляют ~350 Торр для  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  (в работе [5] для данного соединения приведено несколько температурных зависимостей давления пара) и 0.26 Торр для  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  [5].

Одним из распространенных классов летучих соединений Ni и Со со связью М–С являются циклопентадиенилы (металлоцены) (рис. 1).

Металлоцены с выходами до 75% получают при взаимодействии циклопентадиенильных лигандов или их солей ( $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5^-$ ,  $\text{Cp}' = \text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4^-$ ,  $\text{Cp}'' = \text{C}_2\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_4^-$ ) с солями переходных металлов. Для синтеза никелоцена используют аммиачный комплекс  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$  (схема 3) [3]:



Циклопентадиенилы щелочных металлов, применяемые для синтеза металлоценов, можно заменить смесью циклопентадиена и его основания.



По схеме 4 получены бис-π-циклопентадиенильные комплексы Ni [6] и Co [7] с выходами до 80%. Бис-(метилциклопентадиенил) Ni(II) – Ni(Cp')<sub>2</sub> с выходом 40%, получают по схеме 3 [8].

Методом РСтА показано, что никелоцен и кобальтоцен имеют подобную фероцену антипризматическую сендвичевую структуру с равноценными связями С–Н. Расстояния между двумя ароматическими кольцами составляют 3.6Å для Ni(Cp)<sub>2</sub> и 3.4Å для Co(Cp)<sub>2</sub>. В структурах соединений присутствуют межмолекулярные взаимодействия между ароматическими кольцами (стекинг).

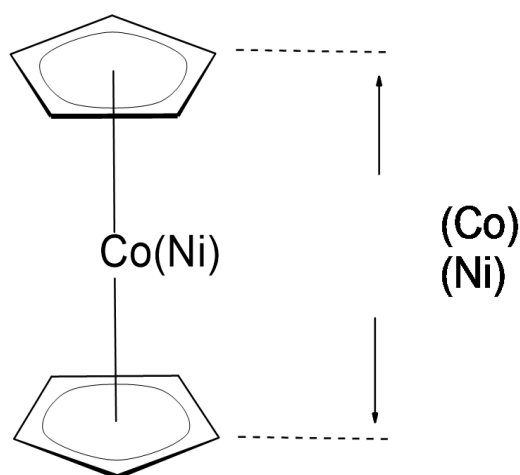
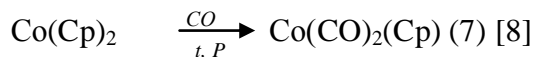


Рис.1. Строение молекул никелоцена и кобальтоцена

По данным ТГ, Ni(Cp)<sub>2</sub> и Ni(Cp')<sub>2</sub> переходят в газовую фазу с частичным разложением (потери массы составляют 78% и 80%, соответственно). Введение алкильных заместителей сопровождается понижением температур плавления соединений (Ni(Cp)<sub>2</sub> – 173°C и Ni(Cp')<sub>2</sub> – 36°C) и увеличением летучести (при 73°C  $p(\text{Ni}(\text{Cp})_2) = 0.19$  Торр и  $p(\text{Ni}(\text{Cp}')_2) = 1$  Торр) [5]. Дальнейшее удлинение алкильной цепи приводит к изменению агрегатного состояния, так Ni(Cp'')<sub>2</sub> – бис-(этилциклопентадиенил) Ni(II) является жидкостью с точкой кипения 90°C [9]. Температуры разложения соединений Ni(II) составляют 175-200°C. По данным масс-спектрометрии, в газовой фазе металлоцены являются мономерами, их фрагментация сопровождается последовательным отщеплением терминальных алкильных групп.

Согласно правилу Сиджвика, можно ожидать, что циклопентадиенилы Ni и Co, обладающие неустойчивыми 19 и 20-ти электронными оболочками, а также карбонилы металлов легко вступают в реакции замещения или обмена, приводящие к получению соединений с устойчивыми 18-тью электронными оболочками (схемы 5, 6, 7). Данное обстоятельство обуславливает многообразие летучих разнолигандных металлоорганических предшественников:



Синтез соединений проводят по схемам 5, 6, 7 в системе Шленка или в автоклаве, выходы конечных продуктов составляют (40-60%). По реакции замещения (схема 8) с выходом 80% синтезирован  $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiCCH})]$ : [13]:

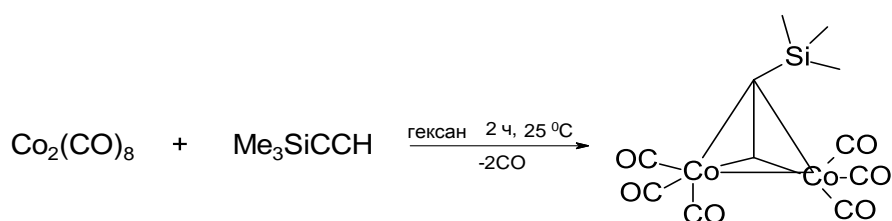
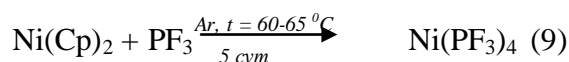


Схема 8. Синтез биядерного комплекса  $\text{Co}(0)$

Замена одной Cp-группы в  $\text{Ni(Cp)}_2$  на аллильную сопровождается изменением агрегатного состояния, увеличением давления пара (при  $73^\circ\text{C}$   $p(\text{Ni(Cp)}_2) = 0.19$  Торр и  $p(\text{Ni(Allyl)(Cp)}) = 10$  Торр) [12] и понижением устойчивости соединения при хранении. Парциальные давления разнолигандных карбонильных соединений Co при  $25^\circ\text{C}$  составляют 100 Торр для  $\text{Co(CO)}_3(\text{NO})$  [5], 4 Торр для  $\text{Co(Allyl)(CO)}_3$  [14], 1 Торр для  $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiCCH})]$  [13] и 0.5 Торр для  $\text{Co(CO)}_2(\text{Cp})$  [5]. По данным масс-спектрометрии, соединения Ni и Co с карбонильными и циклопентадиенильными лигандами и их гетеролигандные производные в газовой фазе являются мономерами [1-3, 5, 8, 12, 13].

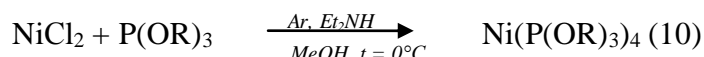
В работах [1, 2, 13, 15] при последовательном замещении карбонильных лигандов на теллур- и фосфор-содержащие с выходами 40-60% получены ряды летучих соединений Ni и Co различного состава:  $(\text{Allyl})\text{Co(CO)}_2(\text{PPh}_3)$ ,  $\text{Ni(CO)}_3(\text{PPh}_3)$ ,  $\text{Co(CO)}_2(\text{NO})(\text{L})$  и  $(\text{Allyl})\text{Co(CO)}_2(\text{L})$ , где  $\text{L} = \text{PEt}_3$ ,  $\text{TeMe}_2$ ,  $\text{TeEt}_2$ . Величины давления паров  $\text{Co(CO)}_2(\text{NO})\text{L}$  и  $(\text{Allyl})\text{Co(CO)}_2\text{L}$  при  $20\text{-}25^\circ\text{C}$  лежат в интервале  $1\text{-}10^{-2}$  Торр. По данным масс-спектрометрии, в газовой фазе  $\text{Co(CO)}_2(\text{NO})\text{L}$  и  $(\text{Allyl})\text{Co(CO)}_2\text{L}$  являются мономерами [14].

Простейшим фосфорсодержащим предшественником является неорганический трифторфосфид Ni, который синтезируют по реакции нуклеофильного замещения (схема 9):



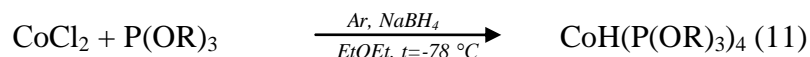
Выход соединения составляет 80-90%.  $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$  – бурая жидкость, которая, как и кабронил Ni, диамагнитна, весьма летуча, чрезвычайно токсична [16, 17].

В работах [18, 19] исследовались особенности синтеза алкилфосфитных комплексов Ni(0) и Co(I). Соединения Ni с указанными лигандами получены по схеме 10:



С выходами 40-60% синтезированы твердые  $\text{Ni}[\text{P}(\text{OMe})_3]_4$ ,  $\text{Ni}[\text{P}(\text{OEt})_3]_4$ ,  $\text{Ni}[\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3]_4$ ,  $[\text{P}(\text{OEt})(\text{OMe})_2]_4$ , и жидкие  $\text{Ni}[\text{P}(\text{OPh})_3]_4$ ,  $\text{Ni}[\text{P}(\text{OPr})(\text{OMe})_2]_4$ ,  $\text{Ni}[\text{P}(\text{OBu})(\text{OMe})_2]_4$  соединения Ni(0) [18]. По данным ТГ/ДТА, все представленные вещества в конденсированном состоянии при нагревании в инертной атмосфере стабильны до 170°C, кроме  $\text{Ni}[\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3]_4$ , который разлагается при 151°C [18]. Соединения неустойчивы при хранении на воздухе.

Синтез комплексов Co(I) осуществляли согласно схеме 11:



С выходами 60-70% получены твердые  $\text{HCo}[\text{P}(\text{OEt})(\text{OMe})_2]_4$ ,  $\text{HCo}[\text{P}(\text{OMe})(\text{OEt})_2]_4$ ,  $\text{HCo}[\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})(\text{OMe})_2]_4$  и жидкие  $\text{HCo}[\text{P}(\text{OPr})(\text{OMe})_2]_4$ ,  $\text{HCo}[\text{P}(\text{OBu})(\text{OMe})_2]_4$ ,  $\text{HCo}[\text{P}(\text{O}^i\text{Bu})(\text{OMe})_2]_4$ ,  $\text{HCo}[\text{P}(\text{O}^i\text{Bu})(\text{OEt})_2]_4$ ,  $\text{HCo}[\text{P}(\text{OPh})(\text{OMe})_2]_4$  соединения Co(I), проведена их характеристика [19]. По данным РСТА,  $\text{HCo}[\text{P}(\text{OMe})(\text{OEt})_2]_4$  состоит из нейтральных молекул, координационный узел атома Co имеет искаженную псевдо-тетраэдрическую геометрию (рис. 2).

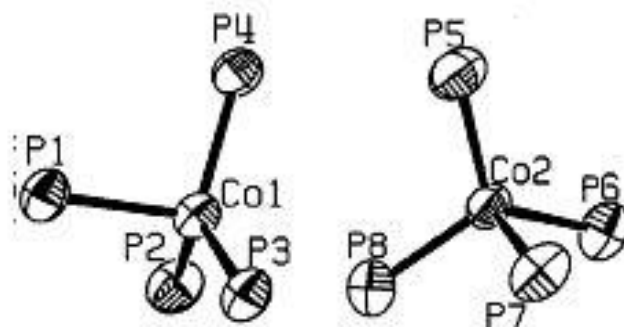
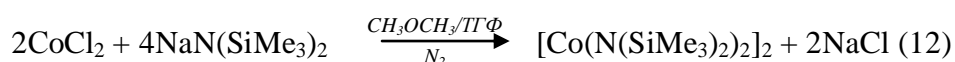


Рис.2. Молекулярная структура  $\text{HCo}[\text{P}(\text{OMe})(\text{OEt})_2]_4$

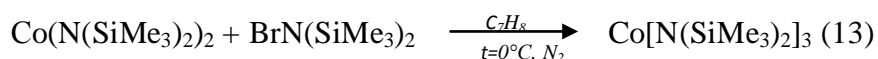
Увеличение алкильной цепи R в ряду соединений  $\text{CoH}(\text{P}(\text{OR})_3)_4$  сопровождается изменением агрегатного состояния [19]. Наибольшей термической стабильностью при нагревании обладает  $\text{HCo}[\text{P}(\text{BuO})_3]_4$  температура разложения ( $t_{\text{разл.}}$ ) составляет  $150^\circ\text{C}$ .

Рядом исследователей были предприняты попытки получить летучие диалкиламиды Ni(II) и Co(II) состава  $\text{M}(\text{NR})_2$  (R = Me, Et, Ph,  $\text{Si}(\text{Me}_3)_3$ ,  $\text{Si}(\text{MePh}_2)$ ) [20-25]. Обнаружено, что тенденция соединений к образованию олигомеров уменьшается при введении объемных групп R.

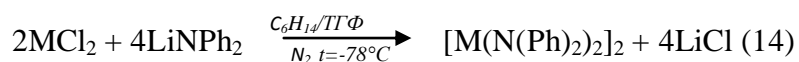
Синтез силанамидного соединения Co(II) осуществляли в инертной атмосфере по следующей схеме [22]:



Согласно схеме 12, с выходом 40-60%, получен  $[\text{Co}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]_2$ , тогда как его Ni(II) аналог в силу низкой устойчивости не был выделен. Аналогично схеме 12 синтезированы амиды Co(II) с различными заместителями в лигандах, например,  $\text{Co}(\text{N}(\text{SiMePh}_2)_2)_2$  с выходом 60% [21]. Силанамиды Co(II) могут взаимодействовать с нейтральными лигандами (например, Py – пиридином) с образованием летучих комплексов типа  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]\text{Py}$  [23], или вступать в окислительно-восстановительные реакции (схема 13) [24]:



В работе [23] с выходами 45-50% синтезированы амиды Co(II) и Ni(II) с фенильными терминальными заместителями –  $[\text{M}(\text{NPh}_2)_2]_2$  (схема 14):



По данным РСТА,  $\text{Co}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$  и изоструктурные ему соединения  $[\text{Ni}(\text{NPh}_2)_2]_2$ ,  $[\text{Co}(\text{NPh}_2)_2]_2$  [23], обладают молекулярной димерной структурой, построенной за счет мостиковых амидогрупп [25]. В газовой фазе  $\text{Co}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ ,  $\text{Co}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2\text{Py}$  [24] и  $\text{Co}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$  [25] являются мономерами (рис. 3).

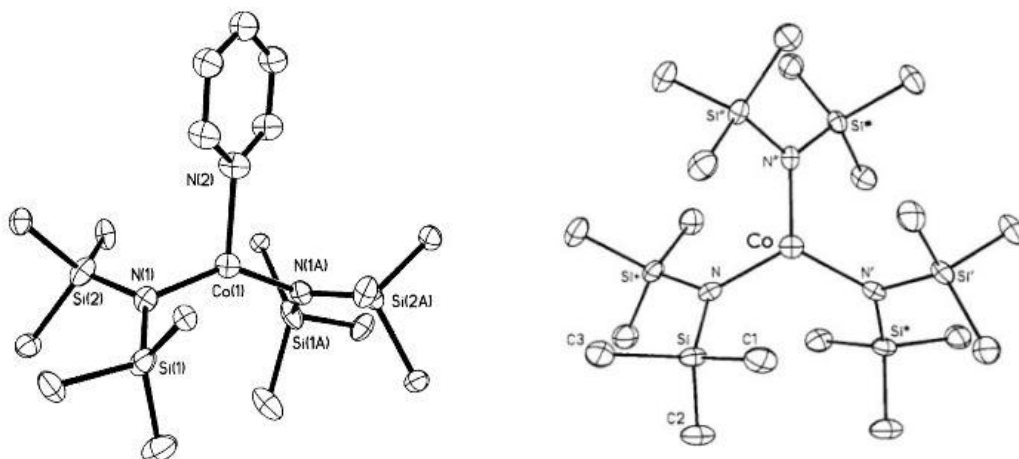


Рис.3. Молекулярные структуры  $\text{Co}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2\text{Py}$  и  $\text{Co}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$

Анализ литературных данных по синтезу и исследованию летучих соединений Ni и Co, представленных выше, показал, что большинство веществ обладают достаточно высокими значениями давлений паров при низких температурах 20-30°C, но являются токсичными и неустойчивы при хранении на воздухе (табл. 1). В конденсированной фазе вещества при нагревании разлагаются в интервале температур < 200°C. Следует отметить, что, как правило, при синтезе большинства соединений Ni и Co необходимо использовать специальное оборудование, обеспечивающее отсутствие влаги и кислорода, а также абсолютизированные растворители. В силу вышеупомянутых факторов данные соединения практически не используются в классическом варианте метода MOCVD, но широко применяются в процессах атомного послойного осаждения ALD, импульсного осаждения Pulse-MOCVD, а также в различных модификациях метода MOCVD (например, с УФ стимуляцией газовой фазы UV-MOCVD) (см. 2.3).

Таблица 1

Краткие физико-химические свойства летучих соединений Ni и Co с C, P, N-донорными атомами

Соединение	Физ. состояние, цвет	$t_{пл., исп. (разл.)}^{\circ}C, p/T$ устойчивость на воздухе	Литература
$Co_2(CO)_8$	Тв, оранжевый	$lg(p, \text{Торр}) = 17.60 - 5421/(T, K)$ , неустойчиво	[26]
$HCo(CO)_4$	Тв., белый	$lg(p, \text{Торр}) = 17.60 - 5421/(T, K)$	[5]
$Co(Allyl)(CO)_3$	Ж, оранжевый	4 Торр при 25°C, неустойчиво	[27]
$Co(CO)_3(NO)$	Ж, желто-красный	251 Торр при 45°C, неустойчиво	[5]
$Co_2(CO)_6(\eta^2-Me_3SiCCH)$	Тв, красный	29°C(пл.), неустойчиво, $lg(p, \text{Торр}) = 11.8 - 3492/(T, K)$ (303-330)	[13]
$Co(CO)_2(NO)(TeMe_2)$	Ж, красный	0.1 Торр при 25°C, неустойчиво	[14]
$(Allyl)Co(CO)_2(PEt_3)$	Ж, красный	0.022 Торр при 20°C, неустойчиво	[14]
$Co(CO)_2(Cp)$	Ж, темно-красный	0.5 Торр при 25°C, неустойчиво	[5]
$Co(Cp)_2$	Тв, черный	176-178°C(пл. с разл.), неустойчиво	[5]
$HCo[EtOP(OMe)_2]_4$	Тв, желтый	77°C(субл.) / $5 \cdot 10^{-2}$ Торр	[19]
$HCo[MeOP(OEt)_2]_4$	Тв, желтый	80°C(субл.) / $5 \cdot 10^{-2}$ Торр	[19]
$HCo[n-PrOP(OMe)_2]_4$	Тв, желтый	90°C(субл.) / $5 \cdot 10^{-2}$ Торр	[19]
$Co(N(SiMe_3)_2)_2$	Тв, черный	110°C(субл.) / $10^{-2}$ Торр, неустойчиво	[22]
$Co(N(SiMePh_2)_2)$	Тв, зеленый	147-150°C(пл.), неустойчиво	[22]
$Co(N(SiMe_3)_2)_3$	Тв, зеленый	86-88°C(пл.), неустойчиво	[23]
$Co(N(SiMe_3)_2)Py$	Тв, сине-зеленый	100°C(субл.) / $10^{-2}$ Торр, устойчиво	[24]
$Ni(CO)_4$	Ж, бесцветный	43°C(исп.), $lg(p, \text{Торр}) = 7.69 - 1519/(T, K)$ неустойчиво	[5]
$Ni(Allyl)(Cp)$	Ж, фиолетовый	$lg(p, \text{Торр}) = 8.51 - 2570/(T, K)$ , неустойчиво	[12]
$Ni(Allyl')(Cp)$	Ж, красный	25°C/20 Торр, неустойчиво	[13]
$Ni(Cp)_2$	Тв, зеленый	173-174°C(пл.), $lg(p, \text{Торр}) = 25.19 - 8966/(T, K)$ (318-378)	[12]
$Ni(Cp')_2$	Тв, зеленый	$lg(p, \text{Торр}) = 9.57 - 3310/(T, K)$ , неустойчиво	[12]
$Ni(PF_3)_4$	Ж, коричневый	215 Торр при 30°C, неустойчиво	[17]
$Ni[P(OMe)_3]_4$	Тв., коричневый	91°C(субл.) / $5 \cdot 10^{-2}$ Торр, неустойчиво	[18]
$Ni[P(OEt)(OMe)_2]_4$	Тв., желтый	94°C(субл.) / $5 \cdot 10^{-2}$ Торр, неустойчиво	[18]

### 2.1.1. Основные классы комплексов Ni(II) и Co(II, III) с органическими лигандами

Металлы Ni(II) и Co(II, III) образуют множество летучих комплексных соединений с органическими лигандами с различной комбинацией O, N, S-донорных атомов, некоторые из которых рассмотрены в следующих главах. При переходе от соединений Co к соединениям Ni понижается устойчивость соединений в высоких степенях окисления. Так, для Co известны устойчивые степени окисления  $Co^{2+}$  и  $Co^{3+}$ , тогда как для Ni устойчивая степень окисления одна –  $Ni^{2+}$ . Отличительной особенностью химии  $Co^{2+}$  является его склонность к окислению кислородом воздуха, что в присутствии комплексообразователей приводит к образованию хелатов  $Co^{3+}$ .

### 2.1.2. Комплексы Ni и Co с O,O-донорными атомами

Одним из свойств  $\beta$ -дикетонатов [28-33] является способность к таутомерии, которая реализуется за счет подвижности атома водорода, находящегося между двумя карбонильными группами [34, 35] (рис. 4). Благодаря кето-енольной таутомерии  $\beta$ -дикетонаты способны образовывать комплексные соединения с катионами металлов, в которых металл координирует бидентатные  $\beta$ -дикетонатные лиганды.

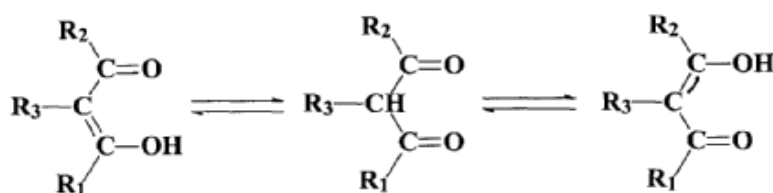
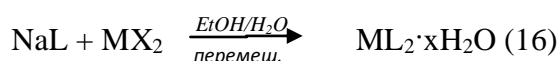
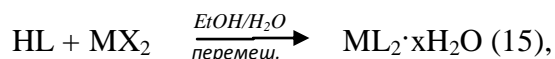


Рис.4. Кето-енольная таутомерия  $\beta$ -дикетонатов

В процессе синтеза  $\beta$ -дикетонатов Ni(II) и Co(II) с различными терминальными заместителями (табл. 2) в качестве реагентов используют исходные  $\beta$ -дикетонаты или  $\beta$ -дикетонатные анионы. Хелаты металлов получают в водно-спиртовых средах по реакциям замещения (схема 15) или обмена (схема 16):

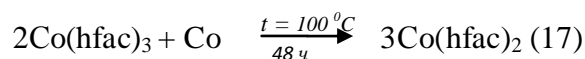


где (M = Ni, Co; X =  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $0,5CO_3^{2-}$ ,  $CH_3COO^-$ , L =  $\beta$ -дикетонат анион) и т.д. Выходы соединений варьируются в зависимости от типа терминальных заместителей и способа очистки от 50 до 90% [28-36]. В ряде работ [37-39] получены  $\beta$ -дикетонаты металлов с различным типом (рис. 4)  $R^3$  заместителей (Me,  $NO_2$  и  $COCH_3$ ).

Строение и обозначение  $\beta$ -дикетонатных лигандов

Общая формула	Заместители	pKa	Доля енол. формы, %	Лиганд (-)	Формула
	$R^1=R^2=CF_3$	4.5	99	hfac	$CF_3C(O)CHC(O)CF_3$
	$R^1=Me, R^2=CF_3$	6.3	93	tfac	$MeC(O)CHC(O)CF_3$
	$R^1=R^2=Me$	9.0	80	acac	$MeC(O)CHC(O)Me$
	$R^1=R^2=tBu$	11.77	99	tmhd	$tBuC(O)CHC(O)tBu$
	$R^1=CF_3, R^2=tBu$	-	95	ptac	$CF_3C(O)CHC(O)tBu$
	$R^1=R^2=Ph$	8.7	88	bacac	$PhC(O)CHC(O)Ph$
	$R^1=CF_3, R^2=Ph$	-	95	btfac	$CF_3C(O)CHC(O)Ph$

В работе [40] предложен способ получения  $\beta$ -дикетонатов Co(II) по реакции конпропорционирования (схема 17):



Реакцию (схема 17) проводят путем смешивания 2 порошков и выдерживания полученной смеси в запаянной ампуле, выходы  $\beta$ -дикетонатов Co(II) составляют 60-80%.

Строение  $\beta$ -дикетонатов металлов подробно исследовано в работах [28-36]. Обнаружено, что атомы металла в кристаллах имеют октаэдрическую координацию, вследствие образования олигомерных структур. В данных соединениях наблюдаются два различных типа связи металл-кислород: хелатное связывание и связь, где один из атомов кислорода лиганда образует мостик с атомом металла соседнего фрагмента (рис. 5а). Следует подчеркнуть, что, по данным РСТА, различия между хелатными и мостиковыми связями отсутствуют, тем не менее, энергетически эти связи различны. Так, при «атаке» олигомерного комплекса донорной молекулой в первую очередь разрываются именно мостиковые связи, а освободившееся координационное место занимает «атаковавшая» молекула. При растворении безводных олигомеров в воде наблюдается ступенчатое присоединение, приводящее к образованию различных форм:  $[CoL_2]_3 \cdot H_2O$ ,  $CoL_2 \cdot 2H_2O$  [34].

Основное количество работ, представленных в литературе, направлено на изучение влияния типа терминальных групп  $R^1$  и  $R^2$  на строение и физико-химические свойства  $\beta$ -дикетонатов Ni(II) и Co(II) [36, 44-48]. Обнаружено, что постепенное увеличение длины алкильной цепи сопровождается уменьшением степени олигомеризации, что является результатом увеличения степени экранирования центрального атома [28-30, 42]. Мономерным строением обладают  $M(tmhd)_2$  ( $R^1 = R^2 = tBu$ ) (табл. 2) [49, 50] (рис. 5б). Введение  $CF_3$ -групп в  $\beta$ -дикетонатные лиганды вносит незначительный вклад в степень

экранирования центрального атома, что, по-видимому, вызвано взаимным отталкиванием терминальных групп [51, 52].

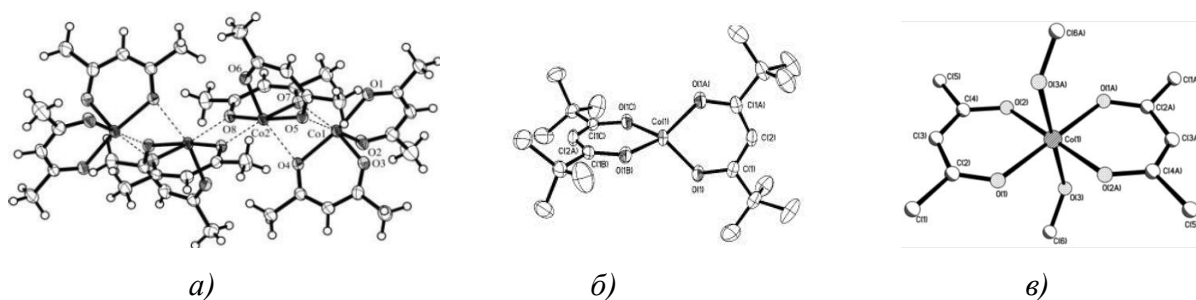


Рис. 5. Молекулярные структуры:  $[\text{Co}(\text{acac})_2]_4$  (а),  $\text{Co}(\text{tmhd})_2$  (б) и  $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{MeOH}$  (в)  
 Присоединение дополнительных лигандов (рис. 5в) сопровождается переходом центрального атома из низкоспинового состояния в высокоспиновое и приводит к увеличению хелатных длин связи М–О на  $\sim 0.1-0.2\text{\AA}$ .

По данным РСТА, хелаты  $\text{Co}(\text{III})$  обладают мономерным строением [53, 54]. Сравнение структурных характеристик  $\beta$ -дикетонатов  $\text{Co}(\text{II}, \text{III})$  показало, что повышение степени окисления центрального атома сопровождается укорочением хелатных длин связи с  $1.917-1.921$  –  $\text{Co}(\text{acac})_2$  [46] и  $1.882-1.892\text{\AA}$  –  $\text{Co}(\text{acac})_3$  [53];  $\sim 1.936$  –  $\text{Co}(\text{tmhd})_2$  [50] и  $1.861-1.882\text{\AA}$  –  $\text{Co}(\text{tmhd})_3$  [54].

По данным ТГ, большинство из  $\beta$ -дикетонатов  $\text{Ni}(\text{II})$  и  $\text{Co}(\text{II})$  ( $\text{ML}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) в интервале температур  $150-600^\circ\text{C}$  в условиях проведения термогравиметрического эксперимента переходят в газовую фазу с разложением (потери массы составляют 66-89%) [28, 29, 44, 55-57],  $\text{M}(\text{tmhd})_2$  – без разложения [29, 30]. Установлено, что термолиз соединений  $\text{Ni}(\text{II})$  в инертной и восстановительной атмосферах осуществляется сходным образом по механизму внутримолекулярной перегруппировки с выделением в газовую фазу свободных лигандов [55-57]. Термическая устойчивость хелатов  $\text{Co}(\text{II})$  при нагревании существенно понижается при увеличении степени окисления центрального атома  $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $t_{\text{разл.}} = 300^\circ\text{C}$ ) >  $\text{Co}(\text{acac})_3$  ( $t_{\text{разл.}} = 180^\circ\text{C}$ ) [56, 57]. Основные стадии, наблюдаемые при термолизе солей  $\text{Co}(\text{III})$ : восстановление до  $\beta$ -дикетонатов  $\text{Co}(\text{II})$  и разложение.

В работе [30] показано, что давление пара мономерного  $\text{Ni}(\text{tmhd})_2$  на порядок выше, чем у олигомера  $[\text{Ni}(\text{acac})_2]_3$ . По данным масс-спектрометрии,  $\text{M}(\text{tmhd})_2$  [34] и  $\beta$ -дикетонаты  $\text{Co}(\text{III})$  в газовой фазе являются мономерами [29, 30]. В масс-спектре соединения  $\text{M}(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  зарегистрированы ионы  $[\text{M}(\text{hfac})_2]_x^+$  [44].

К летучим хелатам  $\text{Ni}(\text{II})$  и  $\text{Co}(\text{II})$  с О,О-донорными атомами также относятся комплексы с 2-гидроксифенилкетонатными (салицилальдегидными, алкилсалицилатными) лигандами следующего вида (рис. 6):

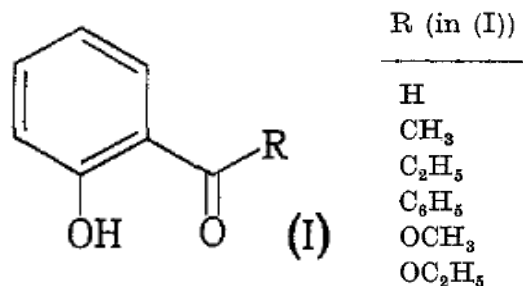


Рис.6. Общая формула лигандов

В работе [58] исследованы особенности синтеза хелатов Ni(II) и Co(II) с указанными лигандами в зависимости от типа заместителя R:



Согласно схеме 18 с выходами 60-80% получены комплексы Ni(II) и Co(II) [59] с R = H, Me, Et. С выходами 50-60%, по схеме 19 выделены комплексы металлов [59] с Ph, OMe, OEt-заместителями в лигандах. По данным РСТА, обнаружено, что изоструктурные соединения Ni(II) и Co(II) с R = H ( $\text{M}(\text{Sal})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) обладают олигомерным строением [60, 61]. Молекулы  $\text{Co}(\text{Sal})_2 \cdot 2\text{MeOH}$  в кристаллах упаковываются, образуя бесконечные цепи (рис. 7). В структурах соединений присутствуют слабые межмолекулярные взаимодействия (стекинг)  $\sim 3\text{\AA}$ .

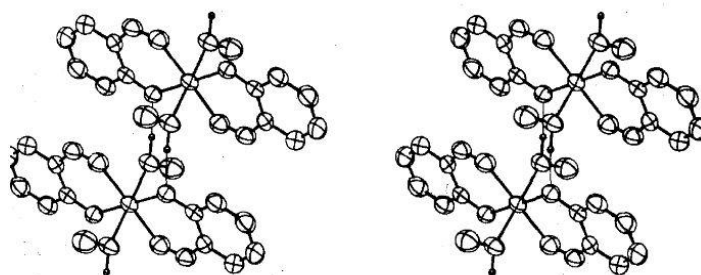


Рис.7. Упаковка молекул  $\text{Co}(\text{Sal})_2 \cdot 2\text{MeOH}$  в кристаллах

Методом термогравиметрии исследованы комплексы Ni(II) с R=H ( $\text{Ni}(\text{Sal})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) и R=Me ( $\text{Ni}(\text{ohap})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (рис. 6). Соединения переходят в газовую фазу с разложением (потеря массы 68 и 70%, для R = H и Me, соответственно) в интервале температур 180-500°C [62, 63].

Анализ результатов по синтезу и исследованию летучих соединений Ni(II) и Co(II), представленных выше, показал, что хелаты металлов с  $\beta$ -дикетонатными и 2-гидроксифенилкетонатными (салицилальдегидными, алкилсалицилатными) лигандами

склоны к олигомеризации, вследствие чего переходят в газовую фазу с разложением и обладают низкими величинами давления пара (табл. 3). Комплексы Ni(II) и Co(II) отличаются простотой получения, являются гигроскопичными, а хелаты Co<sup>2+</sup> медленно окисляются. Однако, несмотря на перечисленные недостатки, соединения Ni(II) и Co(II), в особенности β-дикетонаты, наиболее широко используются в MOCVD процессах (см. главу 2.3).

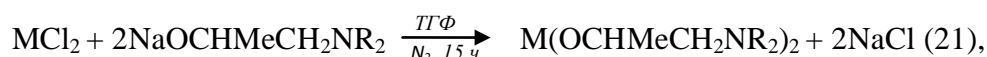
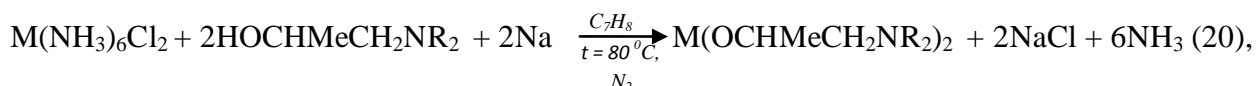
Таблица 3

Краткие физико-химические свойства летучих комплексов Ni(II) и Co(II,III) с O,O-донорными атомами

Соединение	Физ. состояние, цвет	t <sub>пл., исп. (разл.)</sub> °С, устойчивость на воздухе	Литература
[Co(hfac) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>	Тв, коричневый	172°С, медленно окисл.,	[44]
[Co(tfac) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>	Тв, коричневый	100°С (субл.)/10 <sup>-1</sup> Торр, медленно окисл.,	[57]
[Co(acac) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>	Тв, розовый	165-170°С (пл.), медленно окисл.,	[28,30-32, 56]
Co(tmhd) <sub>2</sub>	Тв, розовый	170-220°С (субл.)/10 <sup>-2</sup> Торр, медленно окисл.,	[28, 56]
Co(acac) <sub>3</sub>	Тв, зеленый	210-213°С (пл. с разл.)	[28, 30, 56]
Co(tmhd) <sub>3</sub>	Тв, зеленый	250°С (пл. с разл.)	[28, 30, 55]
[Ni(hfac) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	Тв., зеленый	90°С (субл.)/10 <sup>-1</sup> Торр, олигомеризуется	[57]
[Ni(tfac) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	Тв., зеленый	110°С (субл.)/10 <sup>-1</sup> Торр, олигомеризуется	[57]
[Ni(acac) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	Тв., зеленый	229-230°С (пл.), олигомеризуется	[28,32-34, 56]
Ni(tmhd) <sub>2</sub>	Тв, фиолетовый	219-223°С (пл.)	[36,50, 56]
Ni(ohap) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Тв, зеленый	олигомеризуется	[62]

### 2.1.3. Комплексы Ni и Co с O,N-донорными атомами

В работах [65-67], по схемам 20, 21, получены ряды хелатов переходных металлов (Ni(II), Cu(II)) и Pd(II) с аминоалкоксидными лигандами:



где R = H, Me, Et, Ph. Синтез веществ осуществляют в инертной атмосфере с использованием системы Шленка. С выходами 60-85% получены 4 комплекса Ni(II) с различными группами R (по схемам 20, 21). Хелат Co(OCHMeCH<sub>2</sub>NMe)<sub>2</sub> с выходом 50% выделен согласно схеме 21 [64]. При проведении синтеза аминококсида Co(II), в

полярных растворителях (ацетон, хлороформ) выделены кластеры различного состава, например,  $(\text{HOCHMeCH}_2\text{NMe})_5\text{Co}_5(\text{OH})_9\text{Cl}$  [65].

В работах [66, 67] предложены методики синтеза биметаллических комплексов переходных металлов:  $[\text{Cu}_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3(\text{OCHMeCH}_2\text{NMe}_2)_3(\text{HOCHMeCH}_2\text{NMe}_2)]$  и  $[\text{Cu}_2\text{Ni}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{OCHMeCH}_2\text{NMe}_2)_2(\text{HOCHMeCH}_2\text{NMe}_2)]$ , являющихся перспективными предшественниками для осаждения многокомпонентных слоев. Данные хелаты с выходами 50-60% получены путем взаимодействия карбоксилатов металлов в различном соотношении с натриевыми солями лигандов в инертной атмосфере.

Согласно схеме 22, синтезированы ряды аминоксидных производных Ni(II) и Co(II) [68, 69]:

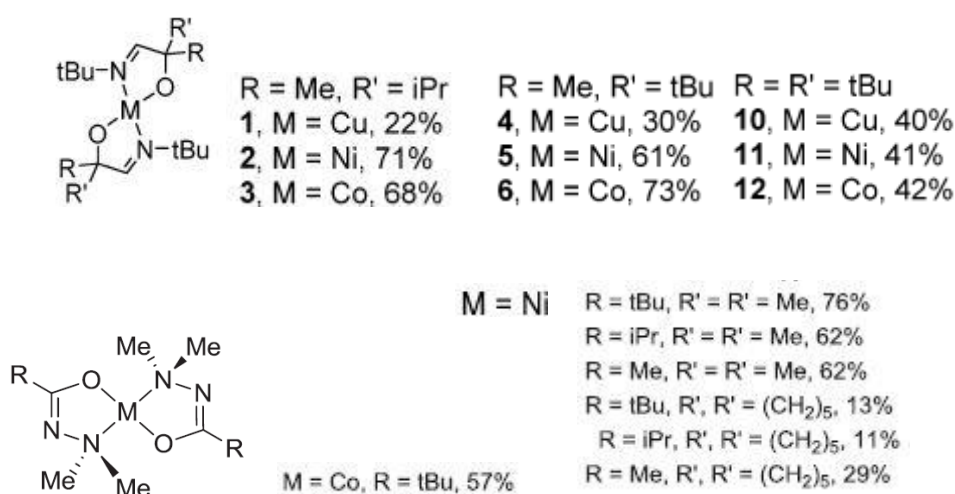


Схема 22. Общая формула хелатов Ni(II) и Co(II) с иминоалкоксидными и карбогидразидными лигандами, выходы соответствующих соединений

Следует отметить, что приведенные выше соединения Ni(II) и Co(II) неустойчивы при хранении на воздухе.

По данным РСТА, комплексы металлов с аминоксидными лигандами и их производными в конденсированной фазе являются мономерами. В структурах хелатов Ni(II) и Co(II) координационный узел центрального атома – плоский-квадрат (рис. 8а, в, г), величины хелатных длин связей М–О и М–N лежат в интервалах 1.82-1.85 и 1.90-1.96Å, соответственно. В структуре биметаллического комплекса (рис. 8б), атом одного металла может занимать сразу несколько позиций и одновременно обладать различной геометрией координационного узла. Молекулы хелатов Ni(II) и Co(II) упаковываются по островному типу. Высказано предположение, что отсутствие объемных заместителей при атоме углерода и азота может привести к олигомеризации соединений Ni(II) и Co(II) [65].

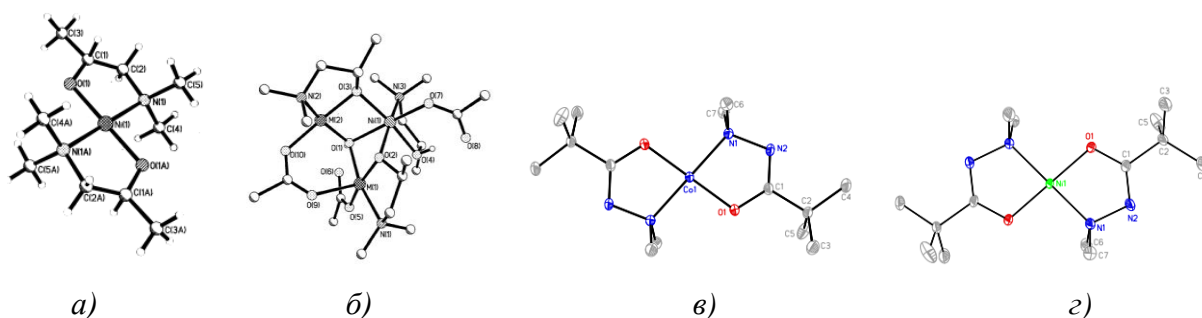


Рис. 8. Молекулярные структуры  $\text{Ni}(\text{OCHMeCH}_2\text{NMe}_2)_2$  (а),

$[\text{CuNi}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{OCHMeCH}_2\text{NMe}_2)_3(\text{HOCHMeCH}_2\text{NMe}_2)]$  (б),  $\text{Co}(\text{OC}(\text{tBu})\text{NNMe}_2)_2$  (в) и  $\text{Ni}(\text{OC}(\text{tBu})\text{NNMe}_2)_2$  (г)

По данным термического анализа, комплексы Ni(II) и Co(II) с аминоалкоксидными лигандами и их производными переходят в газовую фазу практически количественно в интервале температур (100-350°C), в условиях проведения термогравиметрического эксперимента. В ряду хелатов Ni(II) и Co(II) с карбогидразидными лигандами, обнаружено, что наиболее летучими являются комплексы с объемными группами при атомах углерода, а введение объемных групп при атомах азота, напротив, сопровождается ухудшением летучести. Стабильность данных соединений в конденсированном состоянии при нагревании существенно повышается при переходе от Co к Ni:  $(\text{Co}(\text{OC}(\text{tBu})\text{NNMe}_2)_2$  разлагается при 245°C,  $\text{Ni}(\text{OC}(\text{tBu})\text{NNMe}_2)_2$  – при 324°C) [69].

Комплексы Co(II), Ni(II) и Cu(II) с салицилальдиминатными лигандами и их производными [28, 62, 70-73] (табл. 4) получены согласно реакциям, приведенным на рис. 9, где M = Ni, Co:

Таблица 4.

Общая формула и обозначение лигандов

Строение	Заместители	Лиганд (-)	Формула
	R' = Me	NMe(Salid)	o-O(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )CHNMe
	R' = Et	NEt(Salid)	o-O(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )CHNEt
	R' = Pr	NPr(Salid)	o-O(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )CHNPr
	R' = <sup>i</sup> Pr	N <sup>i</sup> Pr(Salid)	o-O(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )CHN <sup>i</sup> Pr
	R' = Bu	NBu(Salid)	o-O(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )CHNBu
	R' = <sup>t</sup> Bu	N <sup>t</sup> Bu(Salid)	o-O(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )CHN <sup>t</sup> Bu
	R'' = H	Salim	o-O(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )CHNH
	R'' = Me	ohapim	o-O(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )CMeNH
	R'' = Et	ohppim	o-O(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )CEtNH

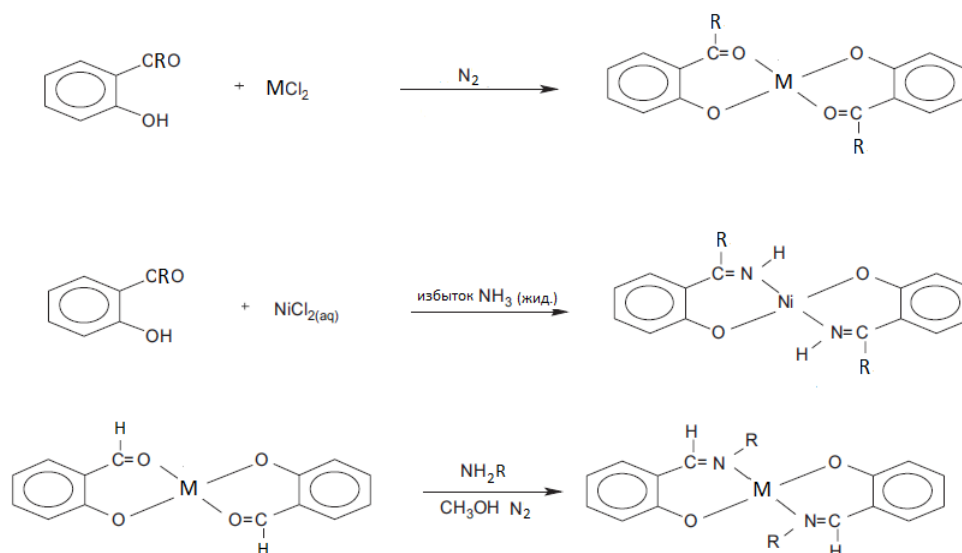


Рис. 9. Схема синтеза комплексов Ni(II) и Co(II) с салицилальдиминатными лигандами и их производными

С выходами 65-75% синтезированы ряды комплексов Ni(II) и Co(III) с салицилальдиминатными лигандами и их производными [62, 70, 72]. Для получения хелатов Co(II) с указанными лигандами необходимо использовать безводные соли, растворители и газообразные амины, а также проводить реакции в инертной атмосфере [71]. Выходы соединений Co(II) составляют 30-40%. Следует отметить, что комплексы Co(II) на воздухе постепенно окисляются, а в полярных растворителях, содержащих воду, подвергаются гидролизу [71].

В работах [74-76] исследована  $M(NMe(Salid))_2$  геометрия хелатного узла в зависимости от типов терминальных групп в лигандах и центрального атома. Преобладающим типом геометрии хелатного узла для соединений Ni(II) является плоский квадрат, тетраэдрическая геометрия наблюдается лишь в структурах хелатов Co(II) с объемными группами в лигандах ( $R = {}^iPr, {}^tBu$ ) [74] (рис. 10а, б). Молекулы комплексов Ni(II) в кристаллах присутствуют в виде *транс*-изомеров [76] (рис. 10в, г). По данным РСтА, хелаты Ni(II) и Co(II) обладают мономерным строением. В структурах соединений присутствуют межмолекулярные взаимодействия между ароматическими кольцами лигандов (стекинг)  $\sim 3.3-3.7\text{\AA}$  [62, 75, 76]. Анализ электронных спектров и величин магнитных моментов комплексов  $Ni(NR(Salid))_2$  показал, что в растворах данных хелатов существует равновесие (мономер-олигомер) [28].

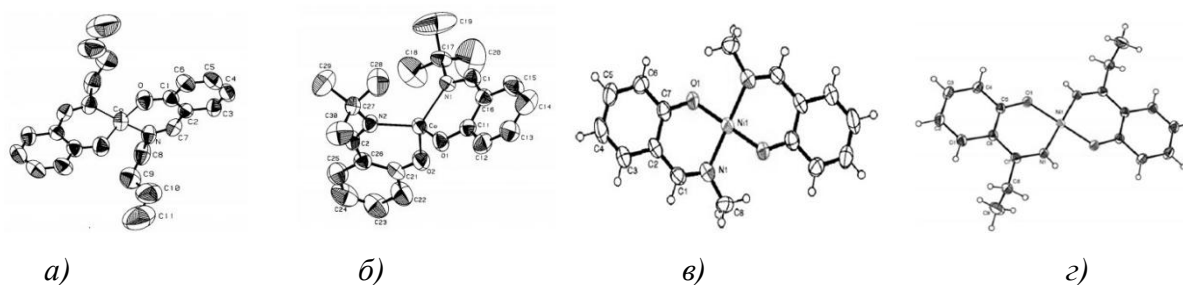


Рис.10. Молекулярные структуры:  $\text{Co}(\text{NBu}(\text{Salid}))_2$  (а),  $\text{Co}(\text{N}^t\text{Bu}(\text{Salid}))_2$  (б),  $\text{Ni}(\text{NMe}(\text{Salid}))_2$  (в) и  $\text{Ni}(\text{ohppim})_2$  (г)

По данным ТГ, соединения  $\text{Ni}(\text{NR}(\text{Salid}))_2$ , а также  $\text{Ni}(\text{oharim})_2$  и  $\text{Ni}(\text{ohppim})_2$  переходят в газовую фазу практически количественно в условиях проведения термогравиметрического эксперимента, не разлагаются в интервалах температур 200–340°C [62, 63], за исключением  $\text{Ni}(\text{Salim})_2$ , который частично разлагается (потеря массы 78%). Информация о термических свойствах аналогичных хелатов Со в литературе отсутствует.

В работе [75] представлены результаты масс-спектрометрического исследования соединений  $\text{Ni}(\text{NR}(\text{Salid}))_2$ , где R варьируется от метила до пентила (рис. 11).

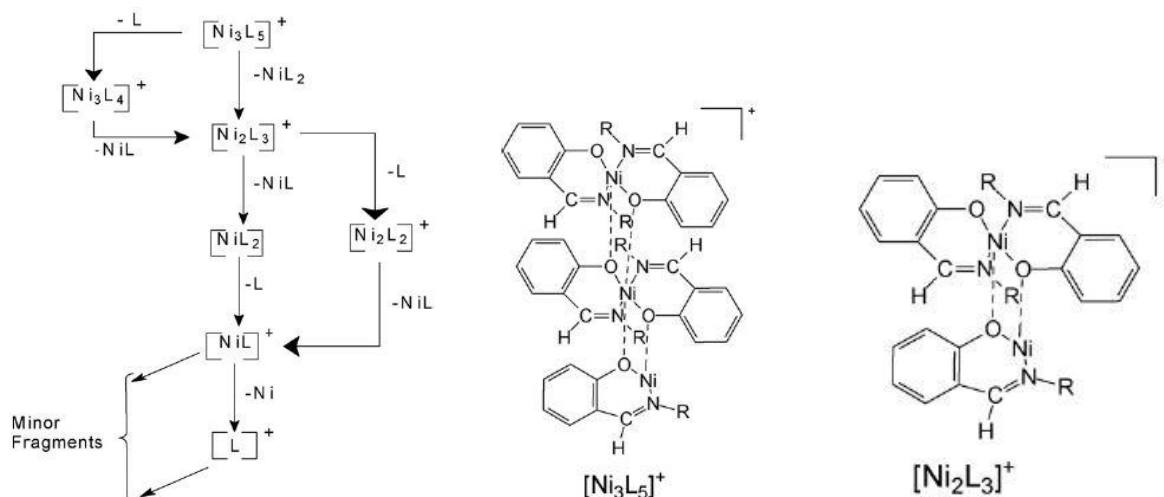
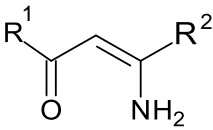


Рис.11. Предполагаемый механизм фрагментации комплексов и строение фрагментов

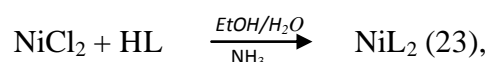
Фрагмент  $[\text{Ni}_3\text{L}_5]^+$  обнаружен только в масс-спектре  $\text{Ni}(\text{NMe}(\text{Salid}))_2$ , в спектрах остальных четырех соединений фрагментом с наибольшим  $m/z$  является  $[\text{Ni}_2\text{L}_3]^+$ , причем его интенсивность уменьшается в ряду  $\text{Et} < \text{Pr} < \text{Bu} < \text{Pen}$  (пентил). Таким образом, с одной стороны можно утверждать, что соединения являются олигомерами в газовой фазе, с другой стороны авторы [75], опираясь на структурные данные, считают, что комплексы в газовой фазе являются мономерами, а фрагменты  $[\text{Ni}_3\text{L}_5]^+$  и  $[\text{Ni}_2\text{L}_3]^+$  образуются в результате взаимодействия между ионами (рис. 11).

В ряде работ [77–84] исследованы особенности синтеза, а также физико-химические свойства ряда хелатов  $\text{Ni}(\text{II})$ ,  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Pd}(\text{II})$  с иминокетонатными лигандами (табл. 5)

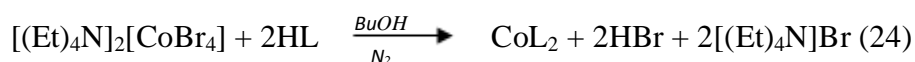
Общая формула и обозначение иминокетонатных лигандов

Строение	Заместители	Лиганд (-)	Формула
	$R^1=Me, R^2=CF_3$	i-tfac	$MeC(NH)CHC(O)CF_3$
	$R^1=R^2=Me$	i-acac	$MeC(NH)CHC(O)Me$
	$R^1=R^2=Ph$	i-bacac	$PhC(NH)CHC(O)Ph$
	$R^1=R^2=tBu$	i-tmhd	$tBuC(NH)CHC(O)tBu$
	$R^1=CF_3, R^2=tBu$	i-ptac	$CF_3C(NH)CHC(O)tBu$
	$R^1=Me_2C(OMe), R^2=tBu$	i-zis <sup>1</sup>	$tBuC(NH)CHC(O)C(OMe)(Me)_2$
	$R^1=Me_2C(OMe), R^2=iPr$	i-zis <sup>2</sup>	$iPrC(NH)CHC(O)C(OMe)(Me)_2$

С количественными выходами (85-90%), согласно схеме 23, получена серия иминокетонатов Ni(II):



где L = иминокетонат-анион. Хелаты Co(II) получают в безводной среде согласно схеме 24 [78]:



Выходы соединений  $Co(i-acac)_2$  и  $Co(i-bacac)_2$  варьируются в пределах 5-35%. С выходами 35 и 60% получены иминокетонаты Ni(II) и Co(II) с метильными группами при донорных атомах азота –  $Co(Mei-acac)_2$  и  $Ni(Mei-acac)_2$ , соответственно ( $Mei-acac$  –  $MeC(NMe)CHC(O)Me$ ) [78, 79].

В работах [77-79, 81-84] представлены данные по характеристике ряда иминокетонатов Ni(II) методами ИК-спектроскопии, ЯМР-спектрометрии и РСТА. По данным РСТА, хелаты Ni(II) обладают мономерным строением, координационный полиэдр центрального атома – плоский квадрат. Величины длин связей Ni–O и Ni–N лежат в интервалах 1.83-1.85 и 1.85-1.93 Å, соответственно, хелатные углы O–Ni–N близки к 90° [81-84]. В структурах комплексов Ni(II) с несимметричными терминальными заместителями молекулы присутствуют в виде *транс*-изомеров. Внутримолекулярные контакты типа F...H–C<sub>γ</sub> обнаружены в структурах хелатов Ni(II) с лигандами i-ptac, i-tfac [82, 83]. Молекулы иминокетонатов Ni(II) в кристаллах упаковываются, образуя цепочки

(рис. 12а) и псевдо-слои (рис. 12б, в), построенные за счет межмолекулярных Ван-дер-ваальсовых взаимодействий или агостических контактов. **Агостические взаимодействия** – термин в области металлоорганической химии, описывающий взаимодействие между координационно ненасыщенными переходными металлами и RCH–группами, когда два электрона от RCH–группы располагаются на свободной орбитали переходного металла, в результате чего формируется трех-центровая двух-электронная связь. В работе [81] проведено сравнение структурных характеристик  $\text{Ni}(\text{tmhd})_2$  и  $\text{Ni}(\text{i-tmhd})_2$ , обнаружено, что замена донорного атома O на NH-группу не приводит к изменению длин связи Ni–O, но сопровождается изменением типа упаковки молекул (расстояния между центрами комплексов в слое увеличиваются на  $\sim 0.5 \text{ \AA}$ , а между слоями уменьшаются на  $\sim 1 \text{ \AA}$ ). Присутствие терминальной  $\text{CF}_3$ -группы в  $\text{Ni}(\text{i-ptac})_2$  оказывает более существенное влияние на структурные характеристики: приводит к увеличению длин связей Ni–N на  $0.06 \text{ \AA}$  относительно  $\text{Ni}(\text{i-tmhd})_2$ . Расстояния между центрами молекул в слое уменьшаются на  $\sim 1.4 \text{ \AA}$ , а между слоями увеличиваются на  $\sim 0.3 \text{ \AA}$  [81, 83].

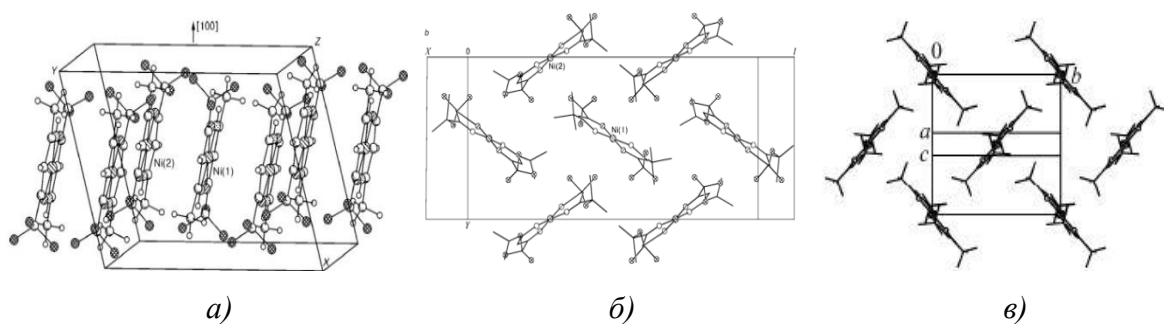


Рис.12. Упаковки молекул комплексов в кристаллах:  $\text{Ni}(\text{i-tfac})_2$  (а),  $\text{Ni}(\text{i-ptac})_2$  (б) и  $\text{Ni}(\text{i-tmhd})_2$  (в)

По данным ТГ, хелаты Ni(II) с иминокетонатными лигандами (табл. 5) переходят в газовую фазу практически количественно в интервале температур ( $180\text{-}350^\circ\text{C}$ ) в условиях проведения термогравиметрического эксперимента. В газовой фазе комплексы Ni(II) являются мономерами [80, 81]. Информация о термических свойствах аналогичных хелатов Co(II) в литературе отсутствует.

В работах [85-88], согласно схеме 25, с выходами 50-75%, получены ряды хелатов Ni(II), Cu(II), Co(II) и Pd(II) с енаминдионатными лигандами (табл. 6).

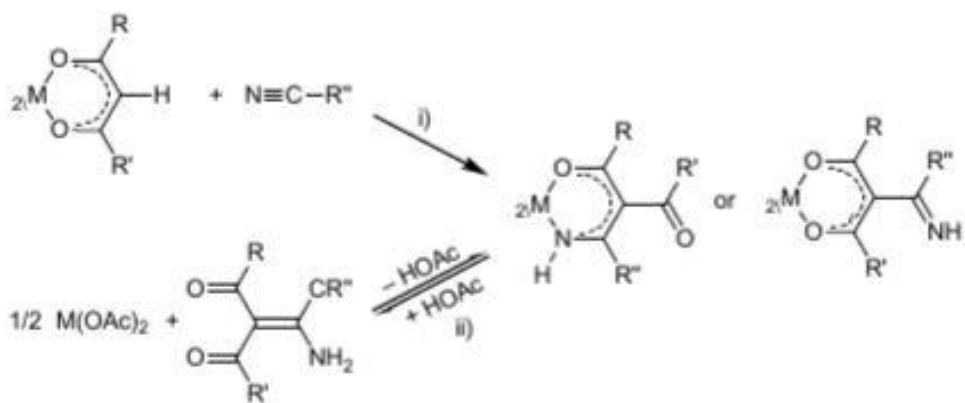


Схема 25. Синтез енаминдионатом Ni(II) и Co(II)

Таблица 6

Общая формула и обозначение енаминдионатных лигандов

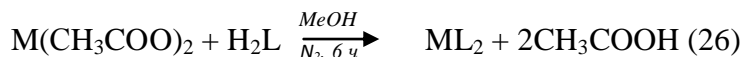
Строение	Заместители	Лиганд (-)	Металл	Хелатный узел
	R=Me, R'=OMe, R''=Me	apme	Ni	(O,N)
	R=Me, R'=OMe, R''=Et	apet	Ni	(O,N)
	R=Me, R'=OMe, R''= <sup>i</sup> Bu	apbu	Ni	(O,N)
	R=Me, R'=OMe, R''=Bu	anbu	Ni	(O,N)
	R=Me, R'=Me, R''=COOEt	apro	Ni	(O,O)
	R=Me, R'=Me, R''=CCl <sub>3</sub>	ampd	Ni, Co	(O,O)

Синтез комплексов Ni(II) и Co(II) с указанными лигандами (табл. 6) осуществляют в инертной атмосфере с использованием безводных растворителей. Хелаты Ni(II) выделены согласно схеме 25 по реакциям i) и ii), тогда как комплексы Co(II) могут быть выделены только по пути ii) [87, 89]. Отмечены сложности при выделении соединений Co(II) из растворов ввиду их низкой устойчивости. Методами ИК-, УФ- и ЯМР-спектроскопии установлено, что тип хелатного узла атома металла определяется природой заместителей R''. Введение R'' групп с положительным индукционным эффектом понижает кислотность замещенных β-дикетонов, но повышает кислотность замещенных иминокетонов. В данном случае предпочтительной становится (O,N) геометрия координационного узла. В случае акцепторных R'' групп наблюдается обратный эффект [87, 89].

Установлено [85], что в условиях проведения термогравиметрического эксперимента большинство соединений Ni(II) переходят в газовую фазу с частичным разложением в интервалах температур 150-400°C (потери массы составляют 92-98%). По данным ДТА, разложение комплексов Ni(II) осуществляется в интервале температур (180-190°C) [85]. В газовой фазе хелаты Ni(II) являются мономерами [86, 87].

Информация о термических свойствах аналогичных хелатов Co(II) в литературе отсутствует.

Рядом исследователей синтезированы комплексы Co(II), Ni(II) и Cu(II) с лигандами – основаниями Шиффа (табл. 7) следующего типа [89-92]:



Согласно схеме 26 с выходами 30-70% получены хелаты металлов, где M = Ni, Co; L = лиганд с основанием Шиффа. Наибольшие выходы достигнуты в случае комплексов Ni(II). Соединения Ni(en(acac)<sub>2</sub>)·H<sub>2</sub>O [93] и Ni(Meen(acac)<sub>2</sub>)·H<sub>2</sub>O [94] с выходами 50% синтезированы на воздухе по реакции взаимодействия солей Ni(II) с натриевыми солями лигандов.

Таблица 7

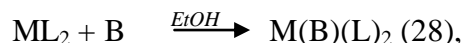
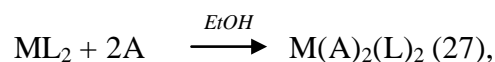
Общая формула и обозначение лигандов с основаниями Шиффа

Строение	R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Лиганд (2-)
	R <sup>1</sup> =R <sup>2</sup> =Me	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	en(acac) <sub>2</sub>
	R <sup>1</sup> =Me, R <sup>2</sup> =CF <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	en(tfac) <sub>2</sub>
	R <sup>1</sup> = <sup>t</sup> Bu, R <sup>2</sup> =CF <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	en(ptac) <sub>2</sub>
	R <sup>1</sup> = <sup>t</sup> Bu, R <sup>2</sup> =Me	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	en(taac) <sub>2</sub>
	R <sup>1</sup> =R <sup>2</sup> =Ph	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	en(bacac) <sub>2</sub>
	R <sup>1</sup> =R <sup>2</sup> =Me	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )	Meen(acac) <sub>2</sub>
	R <sup>1</sup> =R <sup>2</sup> =Ph	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )	Meen(bacac) <sub>2</sub>
	R <sup>1</sup> =R <sup>2</sup> =Me	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	pda(acac) <sub>2</sub>

По данным РСТА, обнаружено, что Ni(en(acac)<sub>2</sub>) обладает плоско-квадратной геометрией координационного узла (хелатные величины длин связей лежат в интервалах 1.85–1.91 Å). Молекулы хелатов Ni(II) в кристаллах упаковываются, образуя псевдо-слои (паркетный тип) [89, 92].

Безводные комплексы Ni(II) с основаниями Шиффа переходят в газовую фазу без разложения в интервале температур (140-330°C) в условиях проведения термогравиметрического эксперимента. Соединения данного класса, как правило, обладают высокой термической стабильностью в твердой фазе. Например, для Ni(en(acac)<sub>2</sub>) температура разложения составляет 350°C [95]. По данным масс-спектрометрии, Ni(en(acac)<sub>2</sub>) и Ni(Meen(acac)<sub>2</sub>) в газовой фазе являются мономерами. Информация о термических свойствах аналогичных хелатов Co в литературе отсутствует.

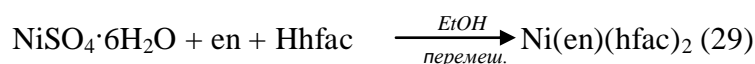
Аддукты β-дикетонатнов Ni(II) и Co(II), с нейтральными лигандами с выходами близкими к количественным (85-90%) получены по реакциям присоединения (схемы 27, 28) [96, 97]:



где M = Ni, Co; L = β-дикетонат анион. Во всех комплексах Ni(II) и Co(II) с координационным числом (**КЧ**) 6 атомы металлов находятся в высокоспиновом состоянии, соединения являются парамагнитными. Хелатные длины связей M–O(M–N), по данным РСтА, лежат в интервалах 2.00-2.35Å, причем расстояния M–N, как правило, удлинены на ~0.1-0.2Å относительно расстояний M–O [97-99].

Дополнительные лиганды, используемые для получения аддуктов металлов, можно разделить на 2 группы: монодентатные и бидентатные. Физико-химические свойства ряда комплексов β-дикетонатнов Ni(II) и Co(II) с монодентатными лигандами описаны в [28, 29, 34]. Обнаружено, что M(A)<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub> (M = Ni, Co; L = β-дикетонат анион; A – аммиак, амин, спирт, пиридин) уже при низких температурах (80-130°C) теряют дополнительные лиганды и при дальнейшем нагревании олигомеризуются [32, 33, 44]. Среди аддуктов Ni(II) и Co(II) с лигандами типа A высокую термическую стабильность проявляют комплексы с пиридином: они устойчивы при нагревании до 120-150°C [98-100].

В качестве бидентатных нейтральных лигандов наиболее широко используются третичные [97, 101, 102, 103] (tmeda – N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин), вторичные [104] (dpen – N,N'-дифенил-этилендиамин) и первичные [107] (en – этилендиамин) диамины, а также аминспирты [105, 106] (dmao – 2-диметиламиноэтанол, dmaph – 1-диметиламино-пропанол-2). Большинство из аддуктов Ni(II) с бидентатными лигандами получают по реакциям присоединения (схема 29). В работах [107, 108] синтезирован ряд аддуктов Ni(II), в частности, согласно схеме 29 с выходом 60% выделен Ni(en)(hfac)<sub>2</sub>:



В зависимости от типа лигандов комплексы Ni(II) и Co(II) могут обладать мономерным (рис. 13а, б) или димерным (рис. 13в) строением за счет образования межмолекулярных водородных связей.

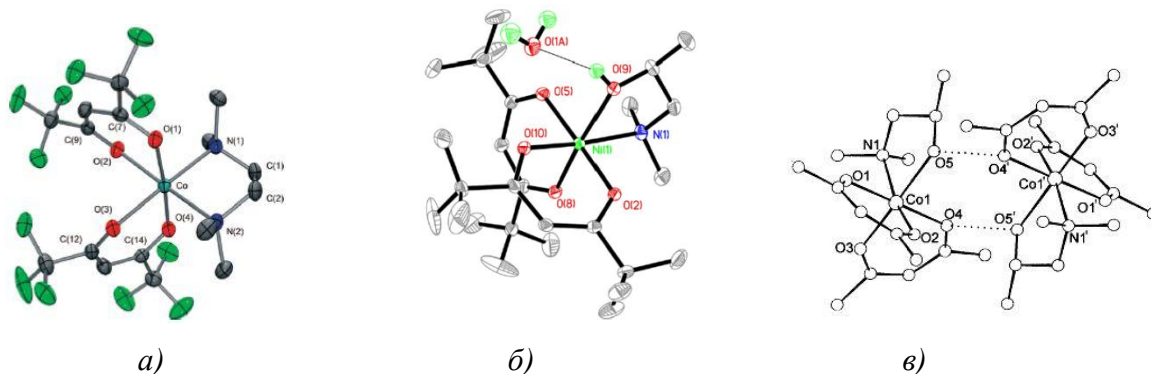


Рис.13. Молекулярные структуры:  $\text{Co}(\text{tmeda})(\text{hfac})_2$  (а),  $\text{Ni}(\text{dmao})(\text{tmhd})_2$  (б) и  $\text{Co}(\text{dmao})(\text{acac})_2$  (в)

По данным ТГ, аддукты  $\beta$ -дикетонатов металлов с диаминами (tmeda, en), как правило, переходят в газовую фазу без разложения в интервалах температур (100-400°C) в условиях проведения термогравиметрического эксперимента [101, 107]. Соединения Ni(II) и Co(II) с аминспиртами разлагаются в интервалах температур 100-150°C [105, 106]. Рассмотренные в работах [101, 103-107] комплексы Ni(II) и Co(II) с КЧ 6 в газовой фазе являются мономерами.

Таким образом, можно заключить, что большинство соединений Ni(II) с O,N-донорными атомами обладают хорошей летучестью и термической стабильностью, мономерным строением, характеризуется простотой получения и устойчивостью при хранении на воздухе (табл. 8). Сведения об аналогичных соединениях Co(II, III) практически отсутствуют. Среди приведенных в таблице 8 хелатов наиболее перспективными являются производные  $\beta$ -дикетонатов металлов (иминокетонаты и аддукты  $\beta$ -дикетонатов металлов с диаминами), поскольку данные соединения удовлетворяют основным требованиям, предъявляемым к MOCVD предшественниками. Хелаты металлов с основаниями Шиффа также удовлетворяют большинству требований, но обладают высокой термической стабильностью. Енаминдионаты и аминоксиды металлов и их производные, характеризуются хорошей летучестью и умеренной термической стабильностью, но обладают низкой устойчивостью при хранении на воздухе, а для проведения их синтезов необходимо специальное оборудование.

Краткие физико-химические свойства летучих комплексов Ni(II) и Co(II) с O,N-  
донорными атомами

Соединение	Агрегатное состояние, цвет	$t_{\text{пл., исп. (разл.)}}^{\circ\text{C}}$ , устойчивость на воздухе	Литература
Co(OC( <sup>t</sup> Bu)NNMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Тв., красный	139-141°C (пл.), медл. разлаг.	[69]
Co(i-acac) <sub>2</sub>	Тв., красный	169-171°C (пл.), медл. разлаг.	[85]
Co(Mei-acac) <sub>2</sub>	Тв., красный	172-174°C (пл.), медл. разлаг.	[85]
Co(i-bacac) <sub>2</sub>	Тв., красный	156°C (пл. с разл.)	[85]
Co(en(acac) <sub>2</sub> )	Тв, оранжевый	170°C (пл.), медл. разлаг.	[92]
Co(N <sup>t</sup> Bu(Salid)) <sub>2</sub>	Тв, оранжевый	210-213°C (пл.), медл. разлаг.	[70]
Co(tmEDA)(hfac) <sub>2</sub>	Тв, коричневый	92-94°C (пл.), медл. разлаг.	[101]
Ni(OC( <sup>t</sup> Bu)NNMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Тв., красный	142-143°C (пл.), медл. разлаг.	[69]
Ni(i-tfac) <sub>2</sub>	Тв., красный	244°C (пл.), устойчив	[84]
Ni(i-ptac) <sub>2</sub>	Тв., красный	186-187°C (пл.), устойчив	[83]
Ni(i-acac) <sub>2</sub>	Тв., красный	202-204°C (пл.), устойчив	[78]
Ni(Mei-acac) <sub>2</sub>	Тв., зеленый	125-127°C (пл.), устойчив	[79]
Ni(i-tmhd) <sub>2</sub>	Тв., красный	267-268°C (пл.), устойчив	[77, 81]
Ni(apme) <sub>2</sub>	Тв., красный	193°C (пл.), устойчив	[86]
Ni(apet) <sub>2</sub>	Тв., красный	183°C (пл.), устойчив	[86]
Ni(en(acac) <sub>2</sub> )	Тв, красный	195-196°C (пл.), устойчив	[91, 94]
Ni(Meen(acac) <sub>2</sub> )	Тв, красный	158-160°C (пл.), устойчив	[95]
Ni(NMe(Salid)) <sub>2</sub>	Тв, красный	202-203°C (пл.), устойчив	[73]
Ni(NEt(Salid)) <sub>2</sub>	Тв, красный	176-177°C (пл.), устойчив	[73]
Ni(ohapim) <sub>2</sub>	Тв, красный	324°C (субл.), устойчив	[74]
Ni(en)(hfac) <sub>2</sub>	Тв, зеленый	240°C (пл.), устойчив	[107]
Ni(tmEDA)(acac) <sub>2</sub>	Тв, голубой	162°C (пл.), устойчив	[102]

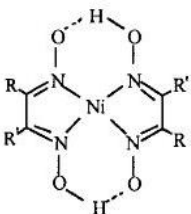
#### 2.1.4. Комплексы Ni и Co с N,N-донорными атомами

Амидинаты Ni(II) и Co(II) с общей формулой M(R'NC(R)NR'')<sub>2</sub> (R' и R'' – <sup>i</sup>Pr, Bu, <sup>t</sup>Bu, <sup>i</sup>Am(изо-амил); R – Me, <sup>t</sup>Bu) впервые выделены Гордоном и соавторами [109, 110] с выходами 50-80% (рис. 14). Все стадии синтеза веществ осуществляют в инертной атмосфере (система Шленка) с использованием абсолютизированных растворителей.

Комплексы Ni(II) и Co(II) с введения объемными заместителями (<sup>i</sup>Pr, <sup>t</sup>Bu) являются мономерами. Установлено, что введение метильных, этильных или фенильных групп приводит к образованию димерных структур [110]. По данным РСтА, расстояния M–N в комплексах удлинены на ~0.1Å относительно хелатов металлов с производными β-дикетона и составляют в среднем 2.01Å, величины углов N–M–N ~65°.



## Строение и обозначение глиоксиматных лигандов и комплексов Ni(II)

Строение	Заместители	Лиганд (-)	Формула
	R=R'=Me	dmg	MeC(NO <sub>H</sub> )C(NO)Me
	R=R'=Et	deg	EtC(NO <sub>H</sub> )C(NO)Et
	R=R'=Pr	dpg	PrC(NO <sub>H</sub> )C(NO)Pr
	R=R'=Ph	dbg	PhC(NO <sub>H</sub> )C(NO)Ph
	R=Me, R'=Et	meg	MeC(NO <sub>H</sub> )C(NO)Et
	R=R'=H	g	HC(NO <sub>H</sub> )C(NO)H
	R=R'=-CH <sub>2</sub> -	nox	-CH <sub>2</sub> C(NO <sub>H</sub> )C(NO)CH <sub>2</sub> -

По данным РСТА, хелаты Ni(II) [114, 116, 118] характеризуются мономерным строением и плоско-квадратной геометрией хелатного узла (рис. 15а), комплексы Co(II) [116] образуют тримеры [Co(dmg)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> за счет координации металлом атома кислорода (рис. 15б). Величины длин связей М–N лежат в интервалах 1.82-1.87Å в случае Ni (хелатные углы близки к 90 °) и 1.89-1.93Å в случае Co.

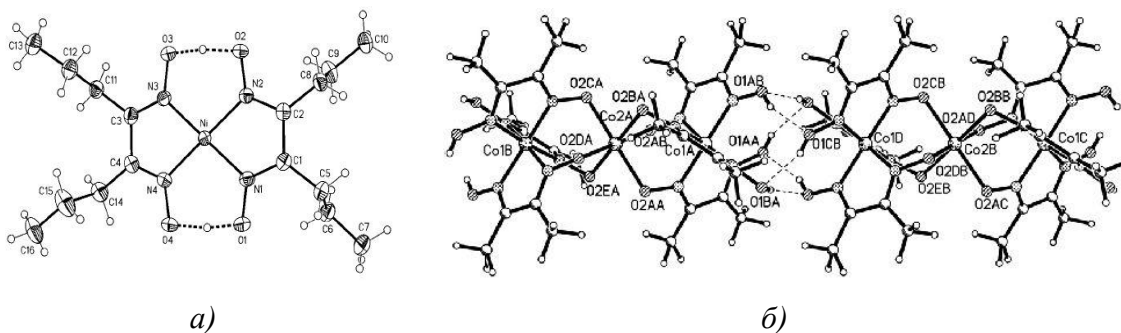


Рис.15. Структуры молекул: Ni(dpg)<sub>2</sub> (а) и [Co(dmg)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> (б)

В структурах комплексов Ni(II), представленных в работе [116], атомы кислорода участвуют в образовании внутримолекулярных водородных контактов (рис. 15а), в зависимости от типов терминальных групп в лигандах присутствуют различные межмолекулярные контакты. Например, в структуре Ni(g)<sub>2</sub> появляются короткие контакты =C–H...O (2.34Å), в структуре Ni(dbg)<sub>2</sub> – стекинговые взаимодействия между Ph-группами. Хелаты Ni (Ni(dbg)<sub>2</sub>, Ni(dmg)<sub>2</sub>, Ni(nox)<sub>2</sub>) упаковываются сходным образом, образуя псевдо-слои (паркетный тип упаковки) с кратчайшими расстояниями Ni–Ni 3.3-3.7Å [117]. Обнаружено, что введение разветвленных заместителей (Ni(meg)<sub>2</sub>, Ni(dpg)<sub>2</sub>) сопровождается изменением типа упаковки молекул с псевдо-слоистого на псевдо-димерный тип, что сопровождается уменьшением расстояний Ni–Ni на ~0.1Å.

По данным ТГ/ДТА, в газовую фазу без разложения переходят комплексы Ni(deg)<sub>2</sub>, Ni(meg)<sub>2</sub> и Ni(dpg)<sub>2</sub> в условиях проведения термогравиметрического эксперимента [113], остальные – с частичным разложением. Обнаружено, что глиоксиматы Ni(dmg)<sub>2</sub>, Ni(dbg) и

Ni(deg)<sub>2</sub> характеризуются высокой термической стабильностью ( $t_{\text{разл.}} > 260^\circ\text{C}$ ). В газовой фазе хелаты Ni являются мономерами [113-115], хелат [Co(dmg)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> – тримером [117].

В работе [118] с выходами 40-60% по схеме, представленной на рис.16, получены хелаты Ni(II) и Co(II) с общей формулой  $M(\text{Me}(\text{NR})\text{CCHC}(\text{NR})\text{Me})_2 - M(\text{Rii-acac})_2$ , где R=Me, Et, Ph. Характеризация соединений методами спектроскопии проведена в работах [118-122].

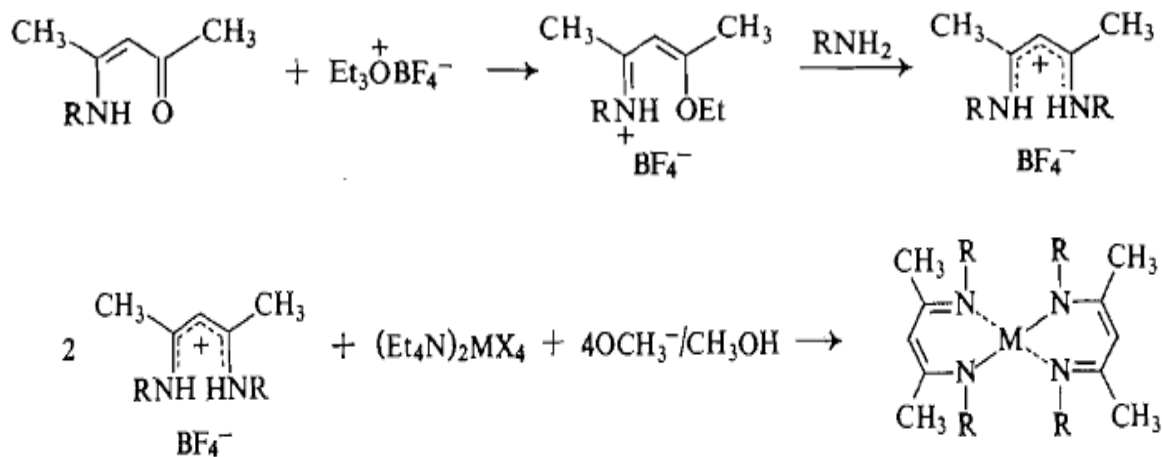


Рис.16. Синтез дииминатов переходных металлов

Синтез β-дииминатных комплексов Ni(II) и Co(II) следует проводить в инертной атмосфере с использованием абсолютизированных растворителей. Дииминаты Ni(II) и Co(II) необходимо хранить в запаянных ампулах.

На рис. 17 представлена схема темплатного синтеза, согласно которой с выходом 70% выделен Co(ii-Mesacac)<sub>2</sub> [122]. Все стадии осуществляются с использованием системы Шленка и абсолютизированных растворителей. Обнаружено, что замена исходного реагента [Co<sub>2</sub>(Mes)<sub>4</sub>] на Li(THF)<sub>4</sub>CoMes<sub>3</sub> сопровождается увеличением выхода конечного продукта на 15%.

Дииминаты Ni(II) и Co(II) не склоны к образованию олигомеров, однако существенной проблемой соединений данного класса, в особенности хелатов Co(II), по сравнению с аналогичными комплексами Ni(II) и Co(II) с O,O- и O,N-донорными атомами, является низкая устойчивость при хранении на воздухе.

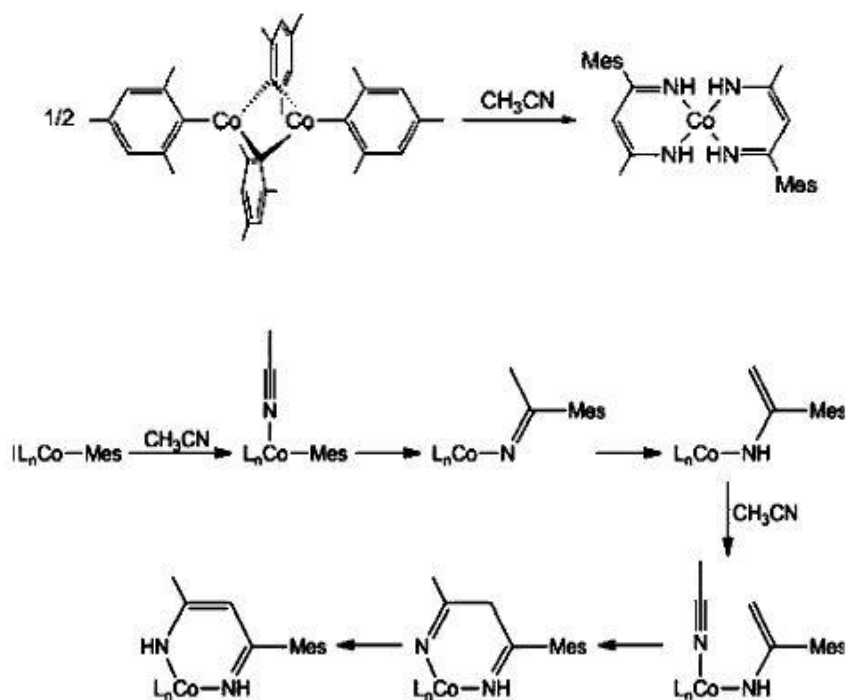


Рис.17. Схема темплатного синтеза диимината Co(II)

По данным РСтА, дииминаты Ni(II) и Co(II) обладают молекулярной структурой. Атом металла координирует лиганды, образуя, в зависимости от типа заместителей, комплексы с плоско-квадратной (в которых величины длин связей М–N составляют 1.86-1.87Å) (рис. 18а) или тетраэдрической (в которых величины длин связей М–N составляют 1.94-1.95Å) (рис. 18б) геометрией координационного узла. Молекулы комплексов Ni(Meii-acac)<sub>2</sub> и Co(ii-Mesacac)<sub>2</sub> в кристаллах упакованы по островному типу.

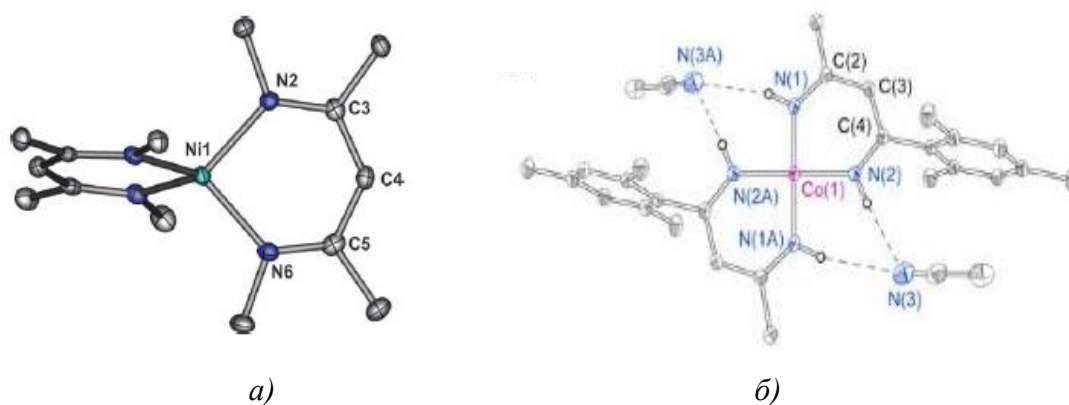


Рис. 18. Молекулярные структуры а) Ni(Meii-acac)<sub>2</sub> и б) Co(Hii-Mesacac)<sub>2</sub>

Информация о термических свойствах хелатов Ni(II) и Co(II) в литературе практически отсутствует. В работе [123] проведено исследование комплекса Ni(Meii-acac)<sub>2</sub>, установлено, что данное соединение переходит в газовую фазу с небольшим разложением (потеря массы составляет 80%) и в газовой фазе является мономером.

Таким образом, соединения Ni(II) и Co(II) с N,N-донорными атомами, в основном, являются мономерами (табл. 10). При синтезе соединений металлов с амидными и β-дииминатными лигандами необходимо использовать специальное оборудование, обеспечивающие отсутствие влаги и кислорода, а также абсолютизированные растворители. Указанные комплексы металлов неустойчивы при хранении на воздухе и практически не используются в MOCVD процессах, но применяются в ALD. Глиоксиматы Ni удовлетворяют некоторым основным требованиям, но характеризуются высокой термической стабильностью.

Таблица 10

Краткие физико-химические свойства летучих комплексов Ni(II) и Co(II) с N,N-донорными атомами

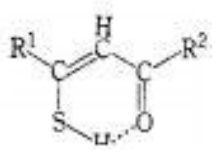
Соединение	Физ. состояние, цвет	t <sub>пл.</sub> , исп. (разл.)°С, устойчивость на воздухе	Литература
Co( <sup>i</sup> PrNC(Me)N <sup>i</sup> Pr) <sub>2</sub>	Тв, зеленый	84°С (пл.), не устойчив	[110]
Co( <sup>t</sup> BuNC(Me) <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub>	Ж, темно-синий	90°С (пл.), не устойчив	[110]
[Co(dmgl) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	Тв, коричневый	не устойчив	[116]
Co(ii-Mesacac) <sub>2</sub>	Тв, оранжевый	медл. разлаг.	[123]
Ni( <sup>i</sup> PrNC(Me)N <sup>i</sup> Pr) <sub>2</sub>	Тв, коричневый	69°С (пл.), не устойчив	[110]
Ni(dmgl) <sub>2</sub>	Тв, красный	240-241°С (пл.), устойчив	[114, 115]
Ni(deg) <sub>2</sub>	Тв, красный	241°С (разл.), устойчив	[115]
Ni(dpg) <sub>2</sub>	Тв, красный	255°С (разл.), устойчив	[113]
Ni(Meii-acac) <sub>2</sub>	Тв, коричневый	158°С (пл.), медл. разлаг.	[123]

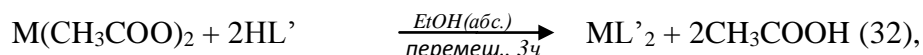
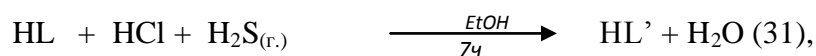
### 2.1.5. Комплексы Ni и Co с O,S- и S,S-донорными атомами

Синтез (схемы 31, 32) и физико-химические свойства монотио-β-дикетонатов (табл. 11) и ряда хелатов Ni(II) и Co(II) с этими лигандами подробно изучены в работах [34,124, 125].

Таблица 11

Общая формула и обозначение монотио-β-дикетонатных лигандов

Строение	Заместители	Лиганд (-)	Формула
	R <sup>1</sup> =R <sup>2</sup> =Me	Sacac	MeC(S)CHC(O)Me
	R <sup>1</sup> =R <sup>2</sup> =Ph	Sbacac	PhC(S)CHC(O)Ph
	R <sup>1</sup> =R <sup>2</sup> = <sup>t</sup> Bu	Stmhd	<sup>t</sup> BuC(S)CHC(O) <sup>t</sup> Bu
	R <sup>1</sup> =CF <sub>3</sub> , R <sup>2</sup> =Me	Stfac	CF <sub>3</sub> C(S)CHC(O)Me
	R <sup>1</sup> =Me, R <sup>2</sup> =OEt	Sacoac	MeC(S)CHC(O)OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>



где  $M = Ni, Co$ ;  $L = \beta$ -дикетонат анион;  $L' =$  монодио- $\beta$ -дикетонат анион. В процессе синтеза лиганда (схема 31) в качестве продуктов наблюдают смесь: монодио- $\beta$ -дикетона, не прореагировавшего  $\beta$ -дикетона, дитио- $\beta$ -дикетонатов и полисульфидов [124-126]. Хелаты Ni с монодио- $\beta$ -дикетонатными лигандами получают при обработке солей Ni смесью лигандов. Конечный продукт выделяют путем сублимации смеси комплексов металлов. Согласно схеме 32, с выходами до 60%, получены монодио- $\beta$ -дикетонаты Ni(II). Обнаружено, что взаимодействие тио-лигандов с солями Co(II) приводит к получению смеси продуктов Co(II) и Co(III) [34, 126]. По данным РСтА, монодио- $\beta$ -дикетонаты Ni(II) и Co(II), также как иминокетонаты металлов, являются мономерами в конденсированной фазе и не склоны к аддуктообразованию. Обнаружено, что в структурах комплексов Ni(II) атомы серы по отношению друг к другу находятся в *цис*-положении, хелатные длины связей Ni-S увеличены на  $\sim 0.2-0.3 \text{ \AA}$  относительно расстояний Ni-O и лежат в интервалах  $2.142-2.153 \text{ \AA}$  [127].

По данным ТГ, хелаты Ni(II) с O,S-лигандами (табл. 11) переходят в газовую фазу количественно в интервалах температур ( $100-300^\circ\text{C}$ ), устойчивы до  $250^\circ\text{C}$  в условиях проведения термогравиметрического эксперимента. Стабильность соединений при нагревании понижается при замене центрального атома ( $Ni(Sacac)_2$   $t_{\text{разл.}} > 250^\circ\text{C}$ ) к ( $Co(Sacac)_2$   $t_{\text{разл.}} \sim 216^\circ\text{C}$ ) [127]. В газовой фазе монодио- $\beta$ -дикетонаты Ni(II) и Co(II) являются мономерами. По данным масс-спектрометрии, мономолекулярные пары хелатов  $M(Sacac)_2$  ( $M = Ni, Co$ ) распадаются сходным образом с выделением свободного лиганда [127].

Работы, посвященные синтезу и характеристике дитио- $\beta$ -дикетонатных переходных металлов в литературе практически отсутствуют. С низкими выходами (15-50%) по схеме 32, получен ряд хелатов Ni(II) и Co(II) с лигандами – производными ацетилацетона (S,S-acac), тетраметилгептандиона (S,S-tmhd) и бензоилтрифторацетона (S,S-bfac) [128, 129]. Основные сложности получения комплексов металлов с дитио-лигандами сопряжены с неполным замещением монодио- $\beta$ -дикетонатных лигандов и разложением исходного  $\beta$ -дикетона. По данным РСтА, дитио- $\beta$ -дикетонаты Ni(II) и Co(II)  $M(S,S-acac)_2$  – мономерные, изоструктурные соединения с плоско-квадратной геометрией хелатного узла, величины длин связей M-S лежат в интервалах  $2.01-2.17 \text{ \AA}$  [130]. Молекулы комплексов в кристаллах упаковываются, образуя псевдо-слои (паркетный тип упаковки), аналогично иминокетонатам [81-83] и хелатам металлов с основаниями Шиффа [92]. Отмечается, что при переходе от O,O- и S,S-хелатов Ni(II) к их O,S-аналогам наблюдается понижение температур плавления соединений на  $50-80^\circ\text{C}$ .

Синтез дитиокарбаматов, дитиофосфинатов и ксантогенатов Ni(II) и Co(II) осуществляют аналогично схеме 32, где  $L' = S_2PR'R''$  ( $R', R'' = ^iBu$ ) [131] или  $S_2CNR'R''$  ( $R', R'' = Me; R' = Me, R'' = Et, Bu, Hex(гексил)$ ) [134],  $S_2COR'$  ( $R' = ^iPr$ ) [134]. Синтез соединений Co(II) проводят в инертной атмосфере, используя безводные растворители. Выходы комплексов металлов после очистки методом хроматографии составляют 40-90% [132-134]. По данным РСтА, хелатные длины связей Ni-S лежат в интервалах 2.19-2.21 Å, величины углов не превышают 80°. Соединения Ni(II) и Co(II) с указанными лигандами обладают полимерным строением (рис. 19а) [135, 136]. Введение дополнительных нейтральных лигандов (бипиридила, триэтилендиамина и фенатролина), также как и в случае с β-дикетонатами металлов, приводит к образованию аддуктов Ni(II) и Co(II) [137] (рис. 19б).

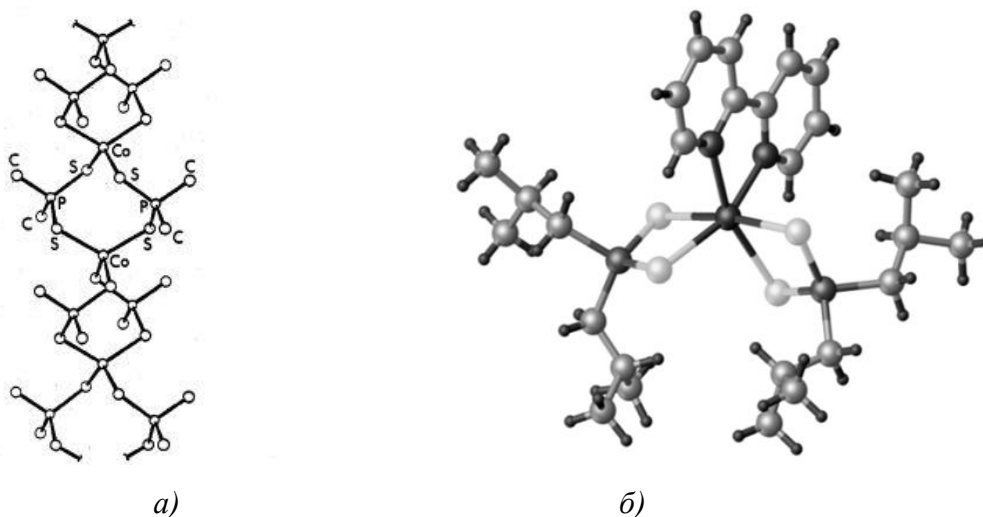


Рис. 19. Молекулярные структуры:  $Co(Me_2PS_2)_2$  (а) и  $Co(bipy)(^iBu_2PS_2)_2$  (б)

По данным ТГ, комплексы Ni(II) с дитиокарбаматными, дитиофосфинатными и ксантогенатными лигандами, а также аддукты  $Ni(bipy)(^iBu_2PS_2)_2$  и  $Ni(phen)(^iBu_2PS_2)_2$  переходят в газовую фазу с разложением в интервалах температур 200-375°C в условиях проведения термогравиметрического эксперимента. Потери массы составляют ~90% для  $Ni(S_2CNR'R'')_2$ , ~65-80% для  $Ni(^iBu_2PS_2)_2$ ,  $Ni(bipy)(^iBu_2PS_2)_2$  и  $Ni(phen)(^iBu_2PS_2)_2$ . Температуры разложения последних трех соединений составляют 255, 190 и 210°C, соответственно. По данным масс-спектрометрии, в газовой фазе соединения являются мономерами.

Таким образом, моно- и дитио-β-дикетонаты металлов удовлетворяют большинству из требований, предъявляемых к МОСVD предшественникам, за исключением простоты синтеза (табл. 12). Однако, широкого применения в МОСVD процессах указанные хелаты металлов не получили. Напротив, летучие комплексы Ni(II) и Co(II) с S,S-донорными атомами (дитиокарбаматы, дитиофосфинаты и ксантогенаты) используются в МОСVD

процессах. Основным недостатком данных комплексов Ni(II) и Co(II) является склонность к олигомеризации (табл. 12).

Таблица 12

Краткие физико-химические свойства летучих соединений Ni(II) и Co(II) с O,S- и S,S-донорными атомами

Соединение	Физ. состояние, цвет	$t_{\text{пл., исп. (разл.)}}^{\circ\text{C}}$ , устойчивость на воздухе	Литература
Co( <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> PS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Тв., зеленый	-	[137]
Co(Sacac) <sub>2</sub>	Тв., коричневый	196-197°C (пл.)	[126]
Co(Sacac) <sub>3</sub>	Тв., зеленый	190-191°C (пл.)	[126]
Co(Stfac) <sub>3</sub>	Тв., зеленый	129°C (пл.)	[127]
Ni(S,S-acac) <sub>2</sub>	Тв., фиолетовый	250°C (пл. с разл.)	[129]
Ni(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Тв., зеленый	200°C (субл.)/10 <sup>-2</sup> Торр	[133]
Ni(S <sub>2</sub> CNMeEt) <sub>2</sub>	Тв., зеленый	250°C (субл.)/10 <sup>-2</sup> Торр	[133]
Ni(S <sub>2</sub> COCHMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Тв., зеленый	95°C (субл.)/10 <sup>-2</sup> Торр	[134]
Ni( <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> PS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Тв., зеленый	66°C (пл.)	[132]
Ni(Sacac) <sub>2</sub>	Тв., коричневый	167°C (пл.)	[127]
Ni(Sbacac) <sub>2</sub>	Тв., коричневый	184°C (пл.)	[127]
Ni(Sacoac) <sub>2</sub>	Тв., шоколадный	110°C (пл.)	[127]
Ni(Stmhd) <sub>2</sub>	Тв., коричневый	175°C (пл.)	[127]
Ni(S,S-acac) <sub>2</sub>	Тв., красный	240°C (пл.)	[129]
Ni(S,S-tmhd) <sub>2</sub>	Тв., фиолетовый	248°C (пл.)	[129]
Ni(S,S-bfac) <sub>2</sub>	Тв., зеленый	230°C (пл.)	[129]

Обзор литературных данных по синтезу различных классов соединений Ni(II) и Co(II) показал, что используемые в литературе методики в большинстве случаев позволяют достичь высоких выходов лишь в случае соединений Ni(II), но являются неэффективными для получения аналогичных хелатов Co(II) (выходы продуктов составляют 5-40%). В этой связи разработка синтетических методик их получения является актуальной задачей.

Хелаты Ni(II), как правило, устойчивы при хранении на воздухе и растворяются в большинстве полярных растворителей. Комплексы Co(II) характеризуются низкой устойчивостью при хранении на воздухе (необходимо хранить в запаянных ампулах), гидролизуются или разлагаются при растворении в полярных растворителях. В ряду β-дикетонатных производных Ni(II) устойчивость при хранении на воздухе уменьшается в зависимости от комбинации донорных атомов в ряду: O,N~O,S > O,O(гигроскопичны) > N,N.

По данным РСТА, рассмотренные хелаты Ni(II) и Co(II, III) имеют молекулярную структуру. В кристаллах соединений в зависимости от природы лигандов присутствуют различные типы межмолекулярных взаимодействий: стекинг-овые, водородные,

агостические и Ван-дер-ваальсовы. На примере ряда комплексов Ni(II) с различными лигандами обнаружено, что варьирование терминальных заместителей в лигандах оказывает существенное влияние на типы упаковок молекул в кристаллах.

## 2.2. Термические свойства соединений Ni и Co

### 2.2.1. Термическое поведение комплексов Ni и Co в конденсированной фазе

Основные данные по исследованию термического поведения хелатов Ni(II) и Co(II) в инертной атмосфере сведены в таблицу 13.

В ряду хелатов Ni(II) и Co(II) с O,O-донорными атомами обнаружено, что термическая устойчивость соединений при нагревании повышается при введении алкильных заместителей в лиганды, что обусловлено увеличением степени экранирования центрального атома и уменьшением тенденции к олигомеризации [138]. При введении в  $\beta$ -дикетонные лиганды CF<sub>3</sub>-групп происходит ослабление связи металл-лиганд, что сопровождается понижением устойчивости комплексов Ni(II) и Co(II) при нагревании (табл. 13).

Ряд термической стабильности соединений Ni(R-COCHCO-R)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O выглядит следующим образом [29, 42, 56, 138]:

$$R = \text{CF}_3 < \text{Me} < \text{Et} < \text{Pr} < {}^t\text{Bu} < \text{C}_5\text{H}_{11}$$
$$t_{\text{разл.}} (\text{°C}) = 140 < 310 < 315 < 320 < 340 < 360$$

Подобная закономерность наблюдается также в случае хелатов Co(II) [43].

Сформулированные для  $\beta$ -дикетонатов Ni(II) закономерности о влиянии терминальных групп на термическую устойчивость хелатов справедливы также и для комплексов Ni(II) с O,N- и O,S-производными  $\beta$ -дикетонатов. В частности, наибольшей термической стабильностью обладают хелаты с <sup>t</sup>Bu-группами [80, 127].

Существенное влияние на термическую устойчивость комплексов Ni(II) с O,N-донорными атомами оказывает заместитель при донорном атоме азота. В ряду аминоалкоксидов Ni(II) и их производных показано, что увеличение алкильной цепи при донорных атомах азота сопровождается понижением термической стабильности (разница в  $t_{\text{разл.}}$  соединений составляет 20-60°С относительно их ближайших аналогов, табл. 13) [68, 69].

## Результаты ТГ/ДТА анализа комплексов Ni(II) и Co(II)

Соединение	ТГ		ДТА		Литература
	t (50 % потеря массы), °С	потеря массы, % Δt (потери массы), °С	t <sub>пл.</sub> , °С	t <sub>разл.</sub> , °С	
Ni( <sup>t</sup> PrNC(Me)N <sup>t</sup> Pr) <sub>2</sub>	180	73% (50-200)	69	180	[109]•
Ni(OC( <sup>t</sup> Bu)NNMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	170	99% (100-190)	140	324	[69]**
Ni(OC( <sup>t</sup> Pr)NNMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	158	99% (100-190)	126	317	[69]**
Ni(OC(Me) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	170	93% (100-190)	116	170	[68]**
Ni(OC(Me) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Net <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	160	80% (100-190)	76	150	[68]**
Ni(g) <sub>2</sub>	260	86% (190-280)	-	169	[112]•
Ni(dm <sub>g</sub> ) <sub>2</sub>	275	99% (220-330)	-	283	[112]•
Ni(deg) <sub>2</sub>	235	99% (170-250)	-	241	[112]•
Ni(db <sub>g</sub> ) <sub>2</sub>	268	95% (250-350)	-	322	[112]•
Ni(acac) <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O	305	66% (100-500)	-	310	[56]*
Ni(tmhd) <sub>2</sub>	260	99% (200-320)	-	340	[42]**
Ni(tfac) <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O	230	96% (90-400)	-	280	[57]*
Ni(hfac) <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O	98	98% (75-200)	-	140	[57]*
Ni(i-acac) <sub>2</sub>	230	99% (160-250)	244	>250	[80]•
Ni(i-tmhd) <sub>2</sub>	250	99% (200-300)	268	>280	[80]•
Ni(i-tfac) <sub>2</sub>	180	99% (130-250)	203	>250	[80]•
Ni(Mei-acac) <sub>2</sub>	200	99% (115-220)	112	>220	[79]•
Ni(apme) <sub>2</sub>	300	92% (210-350)	193	>350	[85]•
Ni(apet) <sub>2</sub>	-	93% (150-280)	183	> 280	[85]•
Ni(apbu) <sub>2</sub>	-	94% (110-310)	182	182	[85]•
Ni(en(acac) <sub>2</sub> )	275	97% (200-400)	171	>400	[95]**
Ni(Meen(acac) <sub>2</sub> )	280	96% (200-300)	158	>350	[94]•
Ni(Meii-acac) <sub>2</sub>	196	87% (90-500)	157	160	[123]•
Ni(en)(hfac) <sub>2</sub>	240	99% (100-285)	240	>350	[107]**
Ni(Sacac) <sub>2</sub>	260	99% (150-350)	171	>250	[127]••
Ni(Stmhd) <sub>2</sub>	278	99% (150-350)	176	>280	[127]••
Ni(Stfac) <sub>2</sub>	187	99% (100-210)	160	>250	[127]••
Ni(Sal) <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O	450	68% (200-500)	-	-	[63]•
Ni(ohap) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	360	70% (200-500)	-	-	[62]•
Ni(ohapim) <sub>2</sub>	340	99% (200-400)	-	-	[62]•
Ni(ohppim) <sub>2</sub>	350	99% (200-400)	-	-	[62]•
Co( <sup>t</sup> PrNC(Me)N <sup>t</sup> Pr) <sub>2</sub>	175	88%(100-220)	84	220	[109]•
Co(OC( <sup>t</sup> Bu)NNMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	170	99% (100-190)	138	245	[69]**
Co(acac) <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O	250	66% (100-500)	-	300	[56]*
Co(tfac) <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O	205	74% (180-600)	210	230	[57]*
Co(hfac) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	165	95% (80-350)	172	180	[44]**
Co(tm <sub>ed</sub> a)(acac) <sub>2</sub>	235	87% (150-380)	92	260	[105]•
Co(tm <sub>ed</sub> a)(hfac) <sub>2</sub>	175	99% (100-190)	93	>190	[101]•
Co(Sacac) <sub>2</sub>	145	80% (100-160)	-	216	[126]••

\*скорость нагрева 1.5-20°C/мин, \*\* скорость нагрева 5°C/мин, • скорость нагрева 10°C/мин, •• скорость нагрева 20°C/мин

Термическая устойчивость соединений Ni(II) с O,N-донорными атомами, в целом, увеличивается при переходе от аминоалкоксидов Ni(OC(Me)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> и Ni(OC(Me)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> к комплексам с O,N-β-дикетонатными лигандами: Ni(i-acac)<sub>2</sub>, Ni(acme)<sub>2</sub>, Ni(en(acac)<sub>2</sub>) (табл. 13) [68, 69, 80, 85, 94]. Данные, полученные в работе [69], вызывают ряд вопросов, поскольку не ясно, каким образом авторами зарегистрированы t<sub>разл.</sub> 317 и 324°C у соединений Ni(OC(<sup>i</sup>Pr)NNMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> и Ni(OC(<sup>t</sup>Bu)NNMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, соответственно, хотя, по данным ТГ, соединения количественно переходят в газовую фазу уже при 190°C.

Обнаружено, что высокой термической стабильностью обладают комплексы (иминокетонаты и хелаты Ni с основаниями Шиффа) в структурах, в которых молекулы упаковываются, образуя псевдо-слои (паркетный тип упаковки).

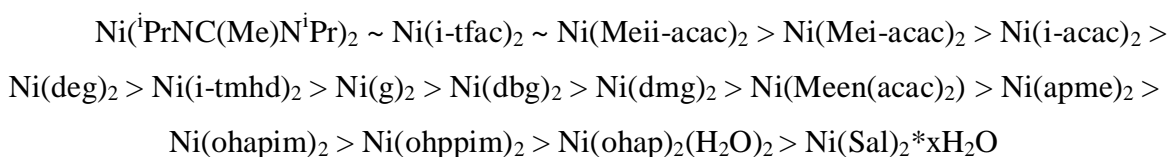
В ряду хелатов Ni(II) с N,N-донорными атомами наиболее всего изучены глиоксиматы [112]. Температуры разложения глиоксиматов Ni(II) в зависимости от типа заместителя, варьируются в широком диапазоне 169-322°C. Высокой термической стабильностью обладают комплексы Ni(dm<sub>g</sub>)<sub>2</sub> и Ni(db<sub>g</sub>)<sub>2</sub>, имеющие псевдо-слоистый тип упаковки. Обнаружено, что присутствие в структуре Ni(db<sub>g</sub>)<sub>2</sub> межмолекулярных стекинговых взаимодействий приводит к повышению термической устойчивости на ~ 40°C. Напротив, введение этильных групп в лиганды сопровождается изменением типа упаковки, что приводит к понижению термической стабильности Ni(deg)<sub>2</sub>. В ряду глиоксиматов Ni(II) наиболее низкой термической стабильностью обладает Ni(g)<sub>2</sub>, в структуре которого присутствуют межмолекулярные водородные связи.

На данных примерах показано, что термическая стабильность соединений напрямую зависит от их структурных особенностей (типов упаковок молекул в кристаллах, природы межмолекулярных контактов). В свою очередь наиболее существенное влияние на структурные параметры оказывают типы заместителей в лигандах, главным образом терминальные заместители, а также группы при донорных атомах азота. Сведения о термическом поведении хелатов Co(II) с КЧ 4 с O,N-; N,N-; O,S-; S,S-донорными атомами в литературе практически отсутствуют. Однако можно ожидать, что выявленные в случае хелатов Ni(II) взаимосвязи между строением соединений и термической стабильностью в той или иной мере справедливы и для аналогичных соединений Co(II). Анализ данных, представленных в таблице 13 показал, что комплексы Ni(II), как правило, обладают большей термической устойчивостью по сравнению с аналогичными соединениями Co(II).

В ряду аддуктов β-дикетонатов металлов термическая стабильность зависит, главным образом, от природы дополнительного лиганда. Обнаружено, что устойчивость комплексов при нагревании повышается в случае использования бидентатных нейтральных

лигандов, образующих пяти и шестичленные металлоциклы. На примере аддуктов  $\beta$ -дикетонатнов Co(II) показано, что устойчивость соединений при нагревании повышается при замене дополнительного лиганда с аминспирта на третичный диамин [101, 105]. В работе [139] показано, что  $t_{\text{разлж.}}$  аддуктов Ni(L)(tmhd)<sub>2</sub> составляют 160°C в случае L – тетраглима и 228°C в случае L – третичного диамина (tmeda). Исходя из приведенных примеров, можно сформулировать следующий вывод: термическая стабильность аддуктов металлов повышается с увеличением основности по Льюису дополнительного лиганда в ряду (тетраглим O,O-) < (аминспирт O,N-) < (диамин N,N-).

Качественный ряд летучести хелатов Ni(II) (при одинаковой скорости нагрева 10°C/мин) выглядит следующим образом (табл. 13):



Анализируя представленный ряд установлено, что наибольшую летучесть проявляют хелаты Ni(II), в структурах которых отсутствуют межмолекулярные водородные и стекинговые взаимодействия. В ряду нефторированных хелатов Ni(II) большей летучестью обладают, соединения, в кристаллах, которых молекулы упаковываются по островному типу: (Ni(<sup>i</sup>PrNC(Me)N<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>, Ni(Meii-acac)<sub>2</sub>, Ni(Mei-acac)<sub>2</sub>).

Необходимо отметить, что представленный выше качественный ряд летучести хелатов Ni(II) носит оценочный характер и может являться неточным, поскольку эксперименты выполнены в различных экспериментальных условиях (приборы, инертные газы (N<sub>2</sub>, Ar, He), расходы газов).

Таким образом, анализ литературных данных по термическим свойствам хелатов Ni(II) и Co(II) показал, наиболее полно исследовано термическое поведение хелатов Ni(II), тогда как в случае соединений Co(II) эти сведения немногочисленны. Установлено, что существенное влияние на летучесть и термическую стабильность комплексов оказывает тип терминальных заместителей в лигандах: введение терминальных CF<sub>3</sub>-групп сопровождается понижением устойчивости в конденсированной фазе, но приводит к увеличению летучести. Введение алкильных или Ph-терминальных заместителей приводит к повышению устойчивости соединений при нагревании. Установлено, что устойчивость аддуктов Ni(II) и Co(II) при нагревании повышается при замене дополнительного лиганда с аминспирта на третичный диамин.

## 2.2.2. Измерение температурных зависимостей давлений насыщенного пара комплексов Ni и Co

Летучесть – важнейшая характеристика соединения, на основании которой для исследуемого предшественника определяется температура испарителя (один из MOCVD параметров процессов осаждения покрытий). Количественной величиной летучести является зависимость давления насыщенного пара (упругости пара) от температуры  $p/T$ , которая может быть представлена в общем виде:

$$\ln(p, \text{ атм}) = A - B/(T, \text{ К}) \quad (1)$$

Из уравнения 1 вычисляются термодинамические параметры процессов парообразования:  $A = \Delta S^\circ_{T^*}/R$ ,  $B = \Delta H_{T^*}/R$  ( $T^*$  - середина экспериментального температурного интервала). В качестве методов измерения давления насыщенного пара используются **статические** (мембранный, калиброванного объема), **динамические** (метод потока, неизотермический ТГ/ДТА) и **кинетические** (метод Кнудсена). С помощью этих методов можно проводить измерения в широком диапазоне давлений ( $760\text{-}10^{-6}$  Торр) [140].

Данные по измерению температурных зависимостей давления пара летучих хелатов Ni(II) и Co(II, III) в литературе представлены лишь для  $\beta$ -дикетонатных производных (табл. 14).

При расчете термодинамических величин процессов парообразования соединений  $A(\text{тв}) \rightarrow A(\text{г})$  необходима информация о составе пара в зависимости от температуры, поскольку в газовой фазе могут происходить процессы диссоциации или олигомеризации, а также разложения паров, приводящие к расхождению вычисляемых термодинамических величин. Вышесказанное отчетливо проявляется на примере  $\beta$ -дикетонатов Ni(II) и Co(II), для которых характерен процесс диссоциации  $[\text{ML}_2]_x$ , в результате термодинамические параметры процессов парообразования – энтальпия ( $\Delta H_{T^*}$ ) и энтропия ( $\Delta S^\circ_{T^*}$ ) не согласуются между собой [141-143]. В отличие от  $\beta$ -дикетонатов металлов, их производные с O,N(S)- и N,N-донорными атомами в лигандах в газовой фазе являются мономерами.

Таблица 14

Температурные зависимости давления насыщенного пара и термодинамические характеристики процесса. парообразования

Соединение	Процесс	Метод	ln(p, атм) = A - B/(T, К)		$\Delta H_{T^*}^*$ кДж/моль	$\Delta S_{T^*}^*$ Дж/моль×К	Интервал T, К	Литература
			A	B				
Ni(tmhd) <sub>2</sub> <sup>*</sup>	Субл.	Стаг.	21.35	12497	104	177	447-516	[144]
Ni(tmhd) <sub>2</sub> <sup>*</sup>	Субл.	Кнудс.	24.63	14198	117	204	350-420	[144]
Ni(tmhd) <sub>2</sub> <sup>*</sup>	Исп.	Стаг.	14.26	8874	74	118	516-535	[144]
Ni(i-acac) <sub>2</sub>	Субл.	Полок	24.73	14196	118±3	206±5	402-515	[80]
Ni(i-acac) <sub>2</sub>	Субл.	Стаг.	26.32	14940	124±2	218±4	440-513	[80]
Ni(i-acac) <sub>2</sub> <sup>**</sup>	Субл.	ДТА	29.66	16687	139	246	502-516	[145]
Ni(i-acac) <sub>2</sub> <sup>**</sup>	Исп.	ДТА	12.60	8471	70	105	538-581	[145]
Ni(Mei-acac) <sub>2</sub> <sup>**</sup>	Исп.	ДТА	15.36	10011	76	127	499-543	[145]
Ni(i-tfac) <sub>2</sub>	Субл.	Полок	25.65	13516	112±2	213±4	373-453	[80]
Ni(i-tfac) <sub>2</sub> <sup>**</sup>	Исп.	ДТА	14.16	8092	67	173	481-572	[145]
Ni(i-tfac) <sub>2</sub>	Субл.	Стаг.	22.47	12094	100	187	417-473	[144]
Ni(i-tfac) <sub>2</sub>	Исп.	Стаг.	14.60	8364	69	121	473-526	[144]
Ni(i-ptac) <sub>2</sub>	Субл.	Полок	25.15	13366	111±2	209.4	373-453	[80]
Ni(i-ptac) <sub>2</sub>	Исп.	Полок	15.73	9052	75±3	131±6	463-488	[80]
Ni(i-tmhd) <sub>2</sub>	Субл.	Полок	26.24	15715	129±3	218±5	423-493	[80]
Ni(en-acac) <sub>2</sub>	Субл.	ТГА §	25.91	14179	118±4	215±4	406-435	[93]
Ni(en-acac) <sub>2</sub>	Исп.	ТГА §	16.90	10504	87	133	576-679	[93]

Соединение	Процесс	Метод	ln(p, атм.) = A – B/(T, К)		$\Delta H_{T^*}$ кДж/моль	$\Delta S_{T^*}$ Дж/моль×К	Интервал T, К	Литература
			A	B				
Ni(en(асас) <sub>2</sub> ) <sup>**</sup>	Исп.	ДТА	14.09	10404	87	117	450-496	[145]
Ni(Meen(асас) <sub>2</sub> )	Субл.	ТГА <sup>§</sup>	26.04	13662	114±6	216±6	380-432	[94]
Ni(Meen(асас) <sub>2</sub> )	Исп.	ТГА <sup>§</sup>	13.77	11328	94±5	114±5	434-498	[94]
Ni(Meen(асас) <sub>2</sub> ) <sup>**</sup>	Исп.	ДТА	11.95	8444	70	100	530-602	[145]
Ni(Meen(tfac) <sub>2</sub> ) <sup>**</sup>	Исп.	ДТА	19.79	10572	90	125	581-633	[145]
Ni(Py) <sub>2</sub> (hfac) <sub>2</sub> <sup>*</sup>	Субл.	Поток	15.01	10806	88	165	360-383	[144]
Ni(Meii-асас) <sub>2</sub>	Субл.	Кнудс.	27.20	14621	121±2	230±6	349-379	[123]
Co(асас) <sub>3</sub>	Субл.	Кнудс.	24.89	14436	120±3	207±3	350-415	[146]
Co(tfac) <sub>3</sub>	Субл.	Поток	24.59	12629	105±3	204±7	404-431	[147]
Co(асас) <sub>3</sub> <sup>***</sup>	Субл.	ТГА <sup>†</sup>	37.42	16606	138	311	433-463	[148]
Co(tfac) <sub>3</sub> <sup>**</sup>	Субл.	ТГА <sup>†</sup>	35.49	14320	119	295	373-403	[148]
Co(hfac) <sub>3</sub> <sup>***</sup>	Субл.	Поток	21.07	10171	85	192	345-378	[28]
Co(hfac) <sub>3</sub> <sup>**</sup>	Субл.	ТГА <sup>†</sup>	24.06	8784	79	200	333-363	[148]
Co(tmhd) <sub>3</sub> <sup>***</sup>	Субл.	ТГА <sup>†</sup>	36.07	15884	132	305	373-403	[148]
Co(tmhd) <sub>2</sub> <sup>***</sup>	Субл.	ТГА <sup>†</sup>	38.74	17208	143	322	433-463	[148]

\* Авторы не приводят погрешности измерения

\*\* Рассчитано, исходя из полученных экспериментальных данных

§ Изотермический термogravиметрический анализ (изотермический ТГА), калибровка по методу добавок

† Изотермический ТГА

## Влияние терминальных заместителей в лигандах на летучесть $\beta$ -дикетонатных производных Ni и Co

В ряде работ [28, 29] показано, что основное влияние на величины давления пара соединений оказывает тип терминальных групп в лигандах. На рис. 20 приведены температурные зависимости давления насыщенного пара для ряда иминокетонатов Ni(II) (табл. 5) [80].

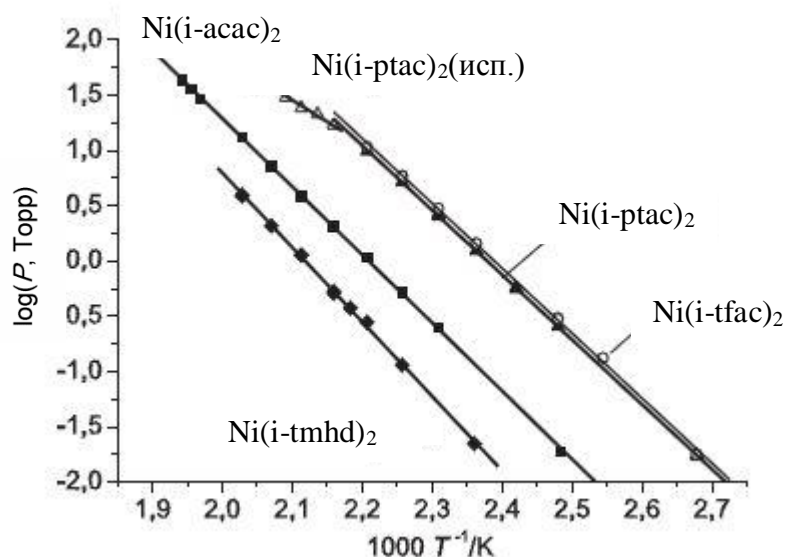
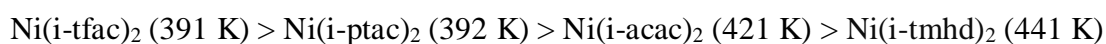


Рис.20.  $p/T$  зависимости давления насыщенного пара иминокетонатов Ni(II)

Установлено, что в зависимости от терминальных заместителей температуры, при которых давление паров хелатов Ni(II) составляет 0.1 Торр, изменяются следующим образом:



Для ряда  $\beta$ -дикетонатов Co(III) методами изотермического ТГА [148] и тензиметрии [146, 147] измерены температурные зависимости давления насыщенного пара (рис. 21).

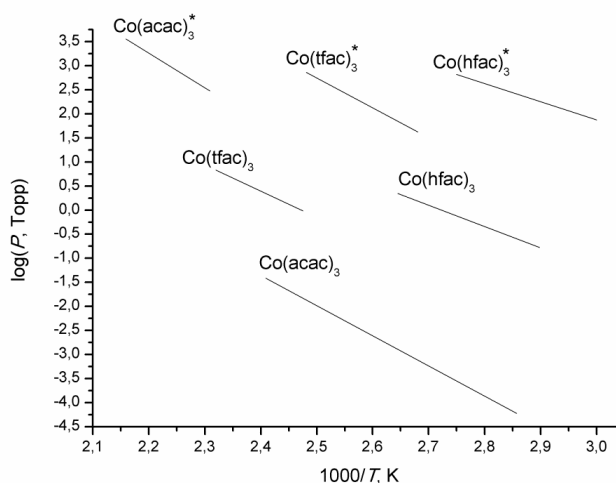
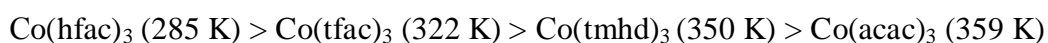
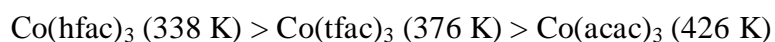


Рис.21.  $p/T$  зависимости давления насыщенного пара  $\beta$ -дикетонатов Co(III) (\*изотермический ТГА)

По данным работы [148] в зависимости от терминальных заместителей температуры, при которых давление паров хелатов Co(III) составляет 0.1 Торр, изменяются следующим образом:



Ряд летучести хелатов Co(III), полученный на основе результатов измерения температурных зависимостей давления насыщенного пара соединений Co(III) методами тензиметрии выглядит следующим образом:



Термодинамические величины, в особенности  $\Delta_{\text{субл.}}S^\circ$ , вычисленные в [148] для хелатов Co(III), плохо соотносятся с аналогичными, вычисленными в работах [146, 147]. Этот факт можно объяснить неустойчивостью соединений в процессе измерения давления пара (несоблюдением равновесия  $A(\text{тв.}) \rightarrow A(\text{г.})$ ) и отсутствием корректной калибровки приборов. Несмотря на то, что результаты измерения температурных зависимостей давления насыщенного пара соединений Co(III), полученные методом изотермического ТГА, плохо соотносятся с тензиметрическими данными, приведенные выше ряды летучести  $\beta$ -дикетонатов Co(III) схожи.

Таким образом, сопоставление полученных данных показало, что:

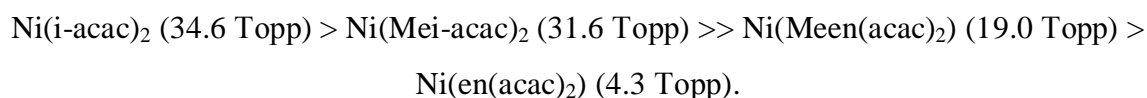
- летучесть  $\beta$ -дикетонатных производных (иминокетонатов Ni(II) и  $\beta$ -дикетонатов Co(III)) увеличивается в  $\sim 15$ - $25$  раз при введении трифторметильных групп.

- замена метильных групп в  $\beta$ -дикетонатных лигандах на разветвленные трет-бутильные группы повышает летучесть  $\text{Co}(\text{tmhd})_3$  в 1.5 раза по сравнению с  $\text{Co}(\text{acac})_3$ . Однако в случае иминокетонатов наблюдается обратная зависимость: давление пара  $\text{Ni}(\text{i-tmhd})_2$  в 4.5 раза ниже, чем у  $\text{Ni}(\text{i-acac})_2$ .

### **Исследование влияния заместителей при донорных атомах азота на летучесть $\beta$ -дикетонатных производных Ni(II)**

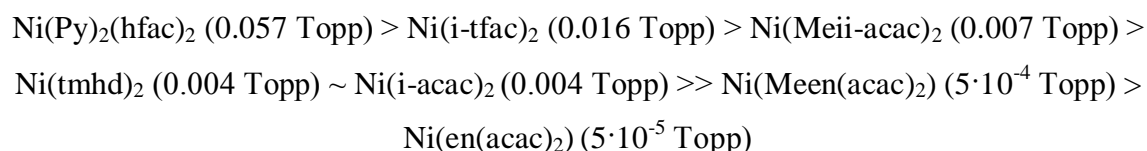
В ряде работ [79, 93, 94, 145] высказано предположение, что летучесть соединений Ni(II) с O,N-донорными атомами повышается при введении разветвленных групп (N-R). В своих рассуждениях авторы опираются на исследования ТГ (см. качественный ряд летучести в 2.2.1).

Из  $p/T$  зависимостей, полученных для процесса испарения и измеренных методом ДТА, ряд летучести хелатов Ni(II) при 540 К выглядит следующим образом [145]:



Введение метильных заместителей сопровождается повышением давления пара в случае хелатов Ni(II) с основаниями Шиффа [145]. Этот результат подтверждается также в работах [93, 94]: разница в величинах давления пара для  $\text{Ni}(\text{Meen-acac})_2$  и  $\text{Ni}(\text{en-acac})_2$  составляет 4 раза. Таким образом, представленных данных недостаточно для того, чтобы сделать вывод о влиянии типа заместителя при донорном атоме на величины давления пара соединений.

Обобщая литературные данные, для некоторых хелатов Ni(II) при 370 К построен ряд летучести:



Как видно из представленных данных, давление пара Ni(II) соединений в зависимости от лигандного окружения изменяется на три порядка. В ряду производных ацетилацетона наибольшей летучестью обладают дииминат и иминокетонат Ni(II), а наименьшей – хелаты с основаниями Шиффа. Наблюдается недостаток сведений о летучести аддуктов  $\beta$ -дикетонатов Ni(II). Из выше приведенного ряда можно сделать

предположение, что комплексы Ni(II) с КЧ 6 могут обладать высокой летучестью по сравнению с комплексами с КЧ 4. Однако данное предположение необходимо проверить на примере других соединений Ni(II) и Co(II, III).

Таким образом, температурные зависимости давления насыщенного пара комплексов Ni(II) и Co(III) немногочисленны, представлены, в основном, для  $\beta$ -дикетонатных производных Ni(II) и Co(III), в случае соединений Co(II) эта информация практически отсутствует. На основе имеющихся данных установлено, что существенное влияние на летучесть иминокетонатов Ni(II) и  $\beta$ -дикетонатов Co(III) оказывает тип терминальных заместителей в лигандах: введение CF<sub>3</sub>-групп приводит к увеличению летучести на несколько порядков.

### 2.3. Использование летучих соединений Ni и Co в MOCVD процессах

Анализ работ, посвященных осаждению Ni- и Co-содержащих слоев методом MOCVD, показал, что основные усилия в данной области сосредоточены на проблемах получения новых покрытий, улучшения их функциональных характеристик, а также на снижении температур осаждения (для осаждения слоев на различные материалы подложки). В этой связи активные работы проводятся в следующих направлениях:

1. Организация процессов осаждения, включающая в себя выбор параметров осаждения ( $t_{\text{исп.}}$ ,  $t_{\text{осажд.}}$ , а также типов и расходов газов реагента и носителя).
2. Модифицирование MOCVD установок (импульсный метод доставки паров предшественников (Pulse-MOCVD) или способов ввода паров предшественника в реакционную зону (импульсное осаждение из растворов (PI-MOCVD)) и т.д.
3. Использование стимуляции газовой фазы или подложки (UV-MOCVD).

Природа исходного соединения-предшественника (состав, строение, термические свойства), наряду с условиями осаждения, является одним из ключевых параметров, оказывающих на физико-химические характеристики получаемых слоев. Не смотря на это, исследования, направленные на поиск и изучение новых типов летучих соединений Ni и Co, немногочисленны, а количество используемых в MOCVD процессах предшественников ограничено. Некоторые основные типы исходных соединений приведены в табл. 15.

Одним из распространенных классов летучих предшественников являются  $\beta$ -дикетонаты Ni(II) и Co(II). Ацетилацетонаты [M(acac)<sub>2</sub>]<sub>x</sub> [149-152] находят применение для осаждения преимущественно оксидных покрытий. Для получения металлсодержащих слоев используются M(tmhd)<sub>2</sub> [153, 154], характеризующиеся мономерным строением, а

также фторсодержащие β-дикетонаты  $\text{Co}(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , обладающие высокой летучестью [44].

Таблица 15

Примеры использования Ni(II) и Co(II) предшественников в MOCVD процессах, параметры и некоторые характеристики полученных покрытий

Предшеств.,	$t_{\text{исп.}} / t_{\text{осажд.}}, ^\circ\text{C}$	Покрытие; подложки; характеристики	Лит.
$[\text{Co}(\text{acac})_2]_4$	150/ 400-550	$\text{CoO} + \text{Co}_3\text{O}_4$ ; Si(100), $\text{SiO}_2$ ; ОКР 100-500 нм шероховатость 13.1-17.2 нм, ширина запрещ. зоны 2.0-2.1 эВ	[151]
$\text{Co}(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	105-110/ 350-400	$\text{CoO} + \text{Co}_3\text{O}_4$ ; Si(100); элект. сопр. $300-320 \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ; ОКР $20 \pm 2$ нм, ширина запрещ. зоны 2.1-2.2 эВ	[44]
$\text{Co}(\text{tmeda})(\text{hfac})_2$	60/400	$\text{Co}_3\text{O}_4$ , $\text{Co}/\text{O} = 1.32$ ; Si(100); ОКР 20-50 нм; толщ. 200 нм	[101]
$[\text{Ni}(\text{acac})_2]_3$	200-220/ 250-300	Ni(111); боросиликатное стекло; толщ. 50-150 нм, элект. сопр. $8-13 \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{см}$	[152]
$\text{Ni}(\text{tmhd})_2$	124-132/ 400-750	NiO(111) и NiO(200); $\text{MgO}(100)$ , $\text{SrTiO}_3(100)$ ; толщ. 100-1000 нм, шероховатость 2.5-5 нм	[154]
$\text{Ni}(\text{OCHMeCH}_2\text{NMe}_2)_2$	70/ 250- 400	ГЦК-Ni или ГПУ-Ni; Si(100); ОКР 20-80 нм	[156]
$\text{Ni}(\text{i-tfac})_2$	190/ 250-310	Ni; Si/ $\text{SiO}_2$ ; толщ. 15-100 нм, элект. сопр. $\sim 2 \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{см}$	[157]
$\text{Ni}(\text{appe})_2$	130/450	аморф. слои; Si(100); агломераты 100 нм	[85]
$\text{Ni}(\text{en}(\text{acac})_2)$	250/450- 600	Ni, Ni/CrN; Si(111), $\text{SiO}_2$ ; ОКР 50-100 нм, твёрдость 400-1700 МПа	[158]
$\text{Ni}(\text{dmg})_2$	240/ 450-580	Ni; Si(100); толщ. 33-145 нм, ОКР 14-93 нм, элект. сопр. $0.5-7 \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ , компактность 14-57%	[155]
$\text{Ni}(\text{deg})_2$	200/400- 500	Ni; Si(100); толщ. 563-573 нм, ОКР 16-110 нм, уд. площ. Поверх. $1-1.85 \mu\text{m}^2$	[112]
$\text{Ni}(\text{Meii-acac})_2$	110-120 /250-350	Ni; Si(100), Ta/Si; ОКР 12-15 нм, толщ. < 50 нм	[123]
$\text{Ni}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$	200-220 /400-450	$\text{NiS}$ , $\text{NiS}_x$ ; стекло; волокна длиной 100 нм, толщ. 10 мкм	[133]

В работах [85, 156-161] отмечается, что использование мономерных комплексов Ni(II) и Co(II) с O,N-донорными атомами в ALD и MOCVD процессах позволяет пленки и композиты хорошего качества, исследовано влияние типа подложек, типов и расходов газов-реагентов на состав, структуру и морфологию полученных пленок.

Аддукты β-дикетонатов Ni(II) и Co(II) с третичными диаминами и аминспиртами используются, главным образом, для осаждения оксидных покрытий [101, 105-108, 139, 162, 163]. Наиболее широко в MOCVD процессах используются комплексы Ni(II) и Co(II)

с третичными диаминами, тогда как примеры использования аддуктов металлов с первичными диаминами практически отсутствуют.

Таким образом, на данных примерах показано, что использование различных предшественников позволяет получать покрытия различного назначения. В литературе имеется небольшое количество работ, в которых авторы проводят сравнение характеристик покрытий, осажденных из различных типов предшественников. В [164] отмечается увеличение скорости роста покрытий NiO, осажденных в аналогичных условиях, в ряду: Ni(i-acac)<sub>2</sub> >> Ni(en(acac))<sub>2</sub> > Ni(tmhd)<sub>2</sub> > Ni(dmg)<sub>2</sub>.

Основной проблемой получения металлических покрытий Ni и Co является наличие примесных фаз, возникающих при разложении предшественников, а также вследствие высокого сродства металла к элементу (O, S). В частности, Ni обладает высоким сродством к сере, вследствие чего металлические пленки не были получены при использовании комплексов Ni(II) со связями Ni-S [132-134]. Высокое сродство Co к O препятствует формированию слоев металлического Co при использовании кислородсодержащих предшественников. Присутствие примесных фаз в пленках оказывает существенное влияние на функциональные характеристики покрытий. В работе [165] отмечается, что содержание примесей кислорода и углерода в образцах сопровождается увеличением электросопротивления и уменьшением величин намагниченности слоев Co, полученных из Co(CO)<sub>3</sub>NO.

Проблема получения металлических слоев может быть решена путем варьирования условий осаждения. В работе [150] показана возможность осаждения Co, Ni, Cu слоев из M(acac)<sub>2</sub> методом PI-MOCVD при использовании этанола в качестве восстановителя, однако полученные образцы были охарактеризованы лишь методами РФА, СЭМ, что не позволяет судить об их элементном составе. Установлено, что при использовании водорода в качестве газа реагента полученные из Co(i-acac)<sub>2</sub> покрытия содержат в своем составе кислород в пределах 10-30 ат.% [160]. Продемонстрирована возможность осаждения слоев Co методом ALD в интервалах температур 250-300°С при использовании аминоалкоксидов Co и ВН<sub>3</sub>(NHMe<sub>2</sub>) в качестве газа восстановителя [161].

Для получения металлических покрытий целесообразным является применение предшественников, не содержащих связи М–О. К таковым относятся металлоорганические и фосфорорганические соединения Ni и Co [2, 9, 10, 12, 17-19, 163, 166-169, 170-172]. Присутствие химической связи металл-углерод в летучих соединениях приводит к тому, что при осаждении металлических слоев образуются пленки, довольно сильно загрязненные углеродом. Следует отметить, что указанные соединения являются токсичными, неустойчивыми при хранении на воздухе и чувствительными к влаге, кроме

того, большинство из них характеризуется труднодоступностью и сложностью выделения. Совокупность этих факторов накладывает ограничение на их применение в MOCVD процессах.

Комплексы Ni(II) и Co(II) с N,N-донорными атомами [112, 123, 149, 173, 174] используются для получения Ni и Co слоев методами ALD и MOCVD (табл. 15). В работе [173] показана возможность осаждения покрытий Co из  $\text{Co}(\text{}^i\text{PrNCMeN}^i\text{Pr})_2$  методом ALD. В работах [112, 123, 161] методом MOCVD с использованием глиоксиматов и диимината Ni(II) получены металлические слои (табл. 15). Примеры использования комплексов Co(II) с указанными лигандами в качестве MOCVD предшественников для осаждения магнитных слоев Co в литературе практически отсутствуют.

### 2.3.1. Получение биметаллических слоев на основе Co

Интерес исследователей к биметаллическим композиционным слоям  $\text{Co}_x(\text{Ni}_x)\text{M}'_{(1-x)}$  ( $\text{M}'$  – благородный металл), имеющим высокие значения величин коэрцитивной силы  $H_c > 200$  kA/m, обусловлен перспективами создания магнитных систем с ультравысокой плотностью записи данных [175, 176].

Система Co-Pt является одной из наиболее перспективных магнитных систем, поскольку демонстрирует высокие величины коэрцитивной силы, обладает перпендикулярной магнитной анизотропией [177, 178]. Согласно фазовой диаграмме, в двухкомпонентной системе CoPt образуются непрерывные ряды твердых растворов со структурой типа  $A_1$ , в которой атомы Co и Pt случайным образом распределены между узлами решетки. В системе Co-Pt образуются упорядоченные фазы  $\text{Co}_3\text{Pt}$ , CoPt и  $\text{CoPt}_3$  (рис. 22). Интерметаллиды  $\text{Co}_3\text{Pt}$  и  $\text{CoPt}_3$  имеют кубическую структуру  $L1_2$ , а CoPt – тетрагональную структуру  $L1_0$ .

Плёночные биметаллические композиционные слои CoPt, а также  $\text{Co}_3\text{Pt}$  и  $\text{CoPt}_3$  могут быть получены различными способами: электроосаждением металлов и сплавов, вакуумным испарением и конденсацией вещества на подложке, катодным распылением мишени, выращиванием из раствора-расплава, магнетронным напылением [178-181]. Однако вне зависимости от способа получения, для формирования упорядоченных структур  $L1_2$  и  $L1_0$  необходимо проводить высокотемпературный отжиг покрытий (450-800°C).

Характеристики биметаллических слоев широко варьируются в зависимости от метода формирования слоев и условий отжига. Например, в работе [179] методом магнетронного напыления получены эпитаксиальные слои Pt/Co/Mg(001), которые после отжига при 900°C упорядочиваются в тетрагональную фазу CoPt/Mg(001) с осью,

перпендикулярной поверхности образца. Система CoPt/Mg(001) обладает величинами  $H_c \sim 400$  кА/м [180]. Методом электроосаждения с последующим отжигом при 650°C получены покрытия, обладающие  $H_c=880$  кА/м [181].

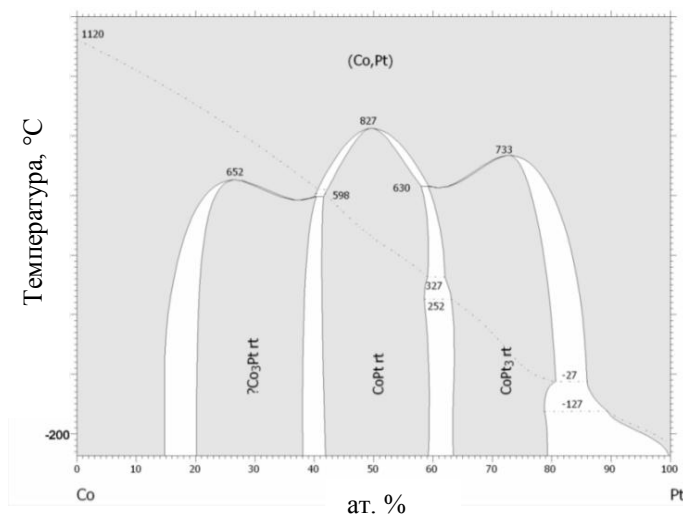


Рис.22. Фазовая диаграмма системы Co-Pt

Метод MOCVD также может быть использован для осаждения биметаллических слоев. Отличительной особенностью метода является возможность формирования многокомпонентных слоев в одном процессе и управления параметрами осаждения, и вследствие этого – характеристиками (получаемых слоев: составом, структурой, морфологией, толщиной). Однако, примеры использования данного метода для осаждения биметаллических слоев (CoPt, NiPt) в литературе немногочисленны. В работе [182] методом MOCVD получены слои PtNi и CoPtNi. Таким образом, можно ожидать, что данный метод будет эффективен для получения биметаллических магнитных слоев CoPt.

## 2.4. Заключение

Таким образом, из анализа литературы можно сделать вывод об отрывочном характере данных по синтезу, строению и термическому поведению комплексов Ni(II). В случае комплексов Co(II) подобная информация несистемная и ограничена в большей степени.

Ввиду низкой устойчивости хелатов Co(II) на воздухе, возникает ряд трудностей при их получении, описанные в литературе методики синтеза приводят к низким выходам целевых продуктов (5-40 %).

Ограничены сведения о термическом поведении комплексов Co(II) в конденсированной фазе; практически отсутствует информация о термическом поведении в газовой фазе.

Особенностью химии летучих комплексов двухвалентных Ni и Co является склонность этих соединений к олигомеризации. Данное обстоятельство приводит к увеличению вклада межмолекулярных взаимодействий в структурах соединений Ni(II) и Co(II), что сопровождается понижением их летучести и термической устойчивости, и создает препятствия для их использования в MOCVD процессах.

Для предотвращения олигомеризации Ni(II) и Co(II) могут быть применены следующие синтетические приемы:

1. Экранирование центрального атома путем **введения различных терминальных заместителей**, затрудняющих координационную полимеризацию или аддуктообразование;

2. **Изменение степени окисления атома кобальта** с  $Co^{2+}$  на  $Co^{3+}$ , «переход к координационно насыщенным хелатам»;

3. **Вариация хелатного узла атома металла** без изменения КЧ;

4. **Аддуктообразование** с нейтральными лигандами.

На наш взгляд наиболее эффективным способом получения комплексов Ni и Co мономерного строения является вариация донорных атомов и аддуктообразование.

Таким образом, в качестве объектов исследования выбраны комплексы Ni(II) и Co(II) с производными  $\beta$ -дикетонатов с различной комбинацией O,N-донорных атомов в лигандах и аддукты  $\beta$ -дикетонатных металлов с нейтральными лигандами. Получение новых соединений и данных об их структурных и термодинамических характеристиках позволит выявить общие закономерности изменения свойств соединений в зависимости от строения лигандов, дополнить и систематизировать имеющиеся данные. При выборе соединений-предшественников для реализации MOCVD процессов, а также режимов осаждения покрытий, подобная информация является основополагающей.

Использование новых типов предшественников Ni(II) и Co(II) для получения методом MOCVD металлсодержащих слоев различного функционального назначения и исследование влияния типа исходного соединения и условий осаждения на характеристики покрытий является актуальным для современного материаловедения.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Используемые сокращения лигандов и их названия:*

**Pda** –  $(\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2, \text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2)$  - пропилендиамин (1,3-диаминопропан)

**Dmpda** –  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{NH}_2, \text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2)$  - 2,2-диметилпропилендиамин (2,2-диметил-1,3-диаминопропан)

**Hacac** –  $(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3, \text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)$  - ацетилацетон (пентан-2,4-дион)

**Htfac** –  $(\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3, \text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2\text{F}_3)$  - трифторацетилацетон (1,1,1-трифторо-пентан-2,4-дион)

**Hhfac** –  $(\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}_3, \text{C}_5\text{H}_2\text{O}_2\text{F}_6)$  - гексафторацетилацетон (1,1,1,5,5,5-гексафторо-пентан-2,4-дион)

**Hptac** –  $(\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3, \text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2\text{F}_3)$  – пивалоилтрифторацетон (1,1,1-трифторо-5,5-диметил-гексан-2,4-дион)

**Htmhd** –  $(\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3, \text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2)$  – дививалоилметан (2,2,6,6-тетраметил-гептан-3,5-дион)

**Hi-acac** –  $(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{NH})\text{CH}_3, \text{C}_5\text{H}_9\text{ON})$  - 2-амино-пентен-4-он

**HMei-acac** –  $(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{NCH}_3)\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_8\text{ON})$  - 2-метиламино-пентен-4-он

**Hi-tmhd** –  $(\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{NH})\text{C}(\text{CH}_3)_3, \text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{ON})$  - 2,2,6,6-тетраметил-3-амино-гептен-5-он

**HMei-tmhd** –  $(\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{NCH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_3, \text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{ON})$  - 2,2,6,6-тетраметил-3-метиламино-гептен-5-он

**Hii-acac** –  $(\text{CH}_3\text{C}(\text{NH})\text{CH}_2\text{C}(\text{NH})\text{CH}_3, \text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2)$  - 2-имино-пентен-4-амин

**HMeii-acac** –  $(\text{CH}_3\text{C}(\text{NCH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{NCH}_3)\text{CH}_3, \text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2)$  - 2-метилимино-пентен-4-метиламин

**(dmpda(Hacac))<sub>2</sub>** –  $(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CNCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{NC}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3, \text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2)$  - 2,2-диметил-пропилендиамино-бис-(ацетилацетон)

### 3.1. Синтез комплексов Ni(II) и Co(II)

#### 3.1.1. Исходные реагенты и растворители

При синтезе комплексов Ni(II) и Co(II) были использованы:

##### **Реагенты:**

*гексагидрат хлорид никеля(II) и кобальта(II) –  $MCl_2 \cdot 6H_2O$  (98%, компания Alfa Aesar), натрий металлический – Na (х.ч.), аммиак водный раствор (25%) –  $NH_4OH$ , метиламин –  $CH_3NH_2$  (95%, компания Реахим), диамины – *pda*, *dmpda* – (>99%, компания Merck),  $\beta$ -дикетоны – (>99%, компания SIA «PM -Invest»), эпихлоргидрин –  $CH_2OCHCH_2Cl$  (>99%, компания Acros Organics), эфират фторида бора –  $Et_2O \cdot BF_3$  (>99%, компания Acros Organics)*

##### **Растворители:**

*метанол, этанол, дихлорметан, диэтиловый эфир, ацетон, гептан, толуол, этилацетат*

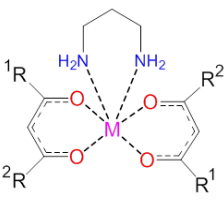
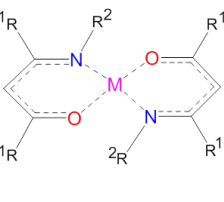

Все используемые в работе реагенты и растворители, а также осушители имели квалификацию «хч» или «чда».

### 3.1.2. Объекты исследования и методики синтеза комплексов Ni(II) и Co(II)

Названия и обозначения  $\beta$ -дикетонатных производных Ni(II) и Co(II), синтезированных в работе, приведены в табл. 16.

Таблица 16

Название и обозначение комплексов Ni(II) и Co(II) с различной комбинацией O,N-донорных атомов в  $\beta$ -дикетонатных лигандах и аддуктов металлов с  $\beta$ -дикетонами

Сокращение	Строение	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Название
Ni(pda)(hfac) <sub>2</sub>	 <p style="text-align: center;"><b>pda</b> -NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>-</p>	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	<i>бис</i> -(1,1,1,5,5,5-гексафторо-пентан-2,4-дионато)(1,3-диаминопропан) никель(II) / кобальт(II)
Co(pda)(hfac) <sub>2</sub>		Me	CF <sub>3</sub>	<i>бис</i> -(1,1,1-трифторо-пентан-2,4-дионато)(1,3-диаминопропан) никель(II)
Ni(pda)(tfac) <sub>2</sub>		CF <sub>3</sub>	<sup>t</sup> Bu	<i>бис</i> -(1,1,1-трифторо-5,5-диметил-гексан-2,4-дионато)(1,3-диаминопропан) никель(II)
Ni(pda)(ptac) <sub>2</sub>		<sup>t</sup> Bu	<sup>t</sup> Bu	<i>бис</i> -(2,2,6,6-тетраметил-гептан-3,5-дионато) (1,3-диаминопропан) никель(II) / кобальт(II)
Ni(pda)(tmhd) <sub>2</sub>		Me	Me	<i>бис</i> -(пентан-2,4-дионато)(1,3-диаминопропан) никель(II)
Co(pda)(tmhd) <sub>2</sub>		Me	H	<i>бис</i> -(2-амино-пентен-4-онато) кобальт(II)
Ni(pda)(acac) <sub>2</sub>			Me	Me
Co(Mei-acac) <sub>2</sub>	<sup>t</sup> Bu		H	<i>бис</i> -(2,2,6,6-тетраметил-3-амино-гептен-5-онато) кобальт(II)
Co(i-tmhd) <sub>2</sub>	<sup>t</sup> Bu		Me	<i>бис</i> -(2,2,6,6-тетраметил-3-метиламино-гептен-5-онато) никель(II) / кобальт(II)
Ni(Mei-tmhd) <sub>2</sub>	H			<i>бис</i> -(2-имино-пентен-4-аминато) никель(II)
Co(Mei-tmhd) <sub>2</sub>	Me			<i>бис</i> -(2-метилимино-пентен-4-метиламинато) кобальт(II)
Ni(ii-acac) <sub>2</sub>		2,2-диметил-пропилендиамино- <i>бис</i> -(ацетилацетонато) никель(II) / кобальт(II)		
Co(Meii-acac) <sub>2</sub>				
Ni(dmpda(acac) <sub>2</sub> )				
Co(dmpda(acac) <sub>2</sub> )				

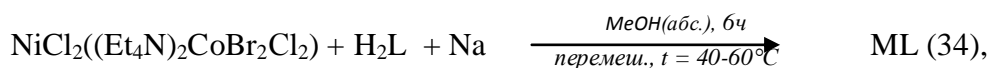
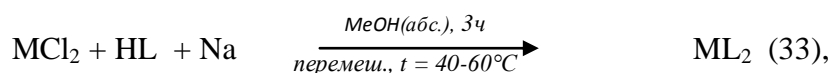
### 3.1.2.1 Синтез иминокетонатов и комплексов Ni(II) и Co(II) с основаниями Шиффа

**Ni-асас** и **HMei-асас** получены при аминировании **Насас** (0.10 моль, 10 мл) водным раствором  $\text{NH}_3$  (30%, 0.13 моль, 10 мл,  $\rho = 0.77 \text{ кг/м}^3$ ) или  $\text{NH}_2\text{CH}_3$  (50%, 0.11 моль, 10 мл,  $\rho = 0.70 \text{ кг/м}^3$ ) в толуоле (10 мл) [78]. Полученные двухфазные смеси, выдержанные при  $0^\circ\text{C}$  в течение 3 суток, разделяли, собирая органические фракции. Соединение **Ni-асас** очищали путем перегонки, собирая фракцию при  $180^\circ\text{C}$ , **HMei-асас** очищали перекристаллизацией из раствора в гексане. Выходы составили 60-70%. Полученные вещества идентифицированы по температурам плавления и данным химического анализа: для **Ni-асас** найдено: С, 60.6%; Н, 9.2%; N, 14.1%; вычислено: С, 60.5%; Н, 9.4%; N, 14.3%,  $t_{\text{пл.}} = 43\text{-}44^\circ\text{C}$ ; для **HMei-асас** найдено: С, 63.7%; Н, 9.8%; N, 12.4%; вычислено: С, 63.5%; Н, 9.5%; N, 12.6%,  $t_{\text{пл.}} = 39\text{-}40^\circ\text{C}$ .

**Ni-tmhd** и **HMei-tmhd** получены в инертной атмосфере при аминировании **Htmhd** (0.06 моль, 11 мл) газообразными  $\text{NH}_3$  или  $\text{NH}_2\text{CH}_3$  в толуоле (100 мл) в присутствии  $\text{TiCl}_4$  (0.04 моль, 3.35 г) [77]. Реакции проводили до обесцвечивания соответствующих растворов и выпадения белого осадка  $\text{TiO}_2$ . Полученные растворы отделяли от осадка. Фильтраты **Ni-tmhd** и **HMei-tmhd** упаривали на воздухе и очищали сублимацией при  $t = 40\text{-}80^\circ\text{C}$ ,  $p = 10^{-3}$  Торр. Выходы составили 50-80%. Продукты синтеза идентифицированы методом химического анализа, по температурам плавления: для **Ni-tmhd** найдено: С, 72.2%; Н, 11.55%; N, 7.6%; вычислено: С, 72.1; Н, 11.55; N, 7.6,  $t_{\text{пл.}} = 131\text{-}132^\circ\text{C}$ ; для **HMei-tmhd** найдено: С, 73.7; Н, 10.8; N, 7.1; вычислено: С, 73.8; Н, 10.7; N, 7.2,  $t_{\text{пл.}} = 74\text{-}75^\circ\text{C}$ .

**(dmpda(Насас)<sub>2</sub>)** получен при добавлении по каплям **dmpda** (0.02 моль, 2.0 мл) к **Насас** (0.04 моль, 4.0 мл). Реакцию проводили в течение часа при нагревании ( $t = 40\text{-}60^\circ\text{C}$ ). При охлаждении смеси до  $-20^\circ\text{C}$  происходило образование светло-коричневого осадка. Осадок очищали перекристаллизацией из гептана. Выход составил 70%. Соединение охарактеризовано по данным элементного анализа, температуре плавления: для **dmpda(Насас)<sub>2</sub>** найдено: С 65.6%, Н 9.1%, N 11.8%; вычислено: С 65.5%, Н 9.2%, N 11.8%,  $t_{\text{пл.}} = 86\text{-}88^\circ\text{C}$ .

Синтез комплексов Ni(II) и Co(II) с иминокетонатными лигандами и основанием Шиффа (табл. 16) проводили по схемам (33, 34):



где M = Ni, Co; L = иминокетонатный лиганд или лиганд с основанием Шиффа.

В качестве исходных реагентов для синтеза комплексов Ni(II) и Co(II) использовали хлориды металлов –  $MCl_2$ , полученные при прокаливании соответствующих гидратов солей в муфельной печи при 200°C в течение 5 часов, а также дихлордидибромокобальтат-бис-(тетраэтиламмония)  $(Et_4N)_2CoBr_2Cl_2$ , синтезированный по методике [183]. В двугорлой колбе, продуваемой азотом, растворяли навеску безводной соли металла в 20-40 мл «сухого» метанола (метанол выдерживали сутки над предварительно прокаленными при 400°C молекулярными ситами, затем кипятили с обратным холодильником в течение 3 часов и перегоняли, собирая фракцию при 64°C [184]).

К образовавшейся суспензии приливали раствор натриевой соли лиганда, полученный при добавлении металлического натрия к метанольному раствору лиганда. Синтез иминокетонатов Ni(II) и Co(II) проводили в течение 3 часов при нагревании ( $t = 40-60^\circ C$ ) и перемешивании в инертной атмосфере (схема 33). Синтез комплексов Ni(II) и Co(II) с основанием Шиффа проводили в инертной атмосфере в течение 6 часов при нагревании ( $t = 40-60^\circ C$ ), перемешивании и пропускании азота через раствор. (схема 34). Полученную реакционную смесь упаривали досуха в токе азота. Конечные продукты выделяли из реакционных смесей при сублимации. Использованные в реакциях соотношения исходных реагентов, а также условия очистки, выходы и температуры плавления продуктов приведены в табл. 17.

Таблица 17

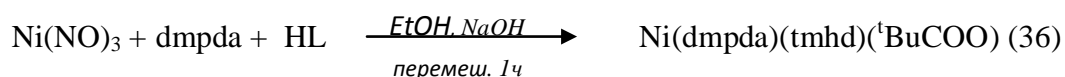
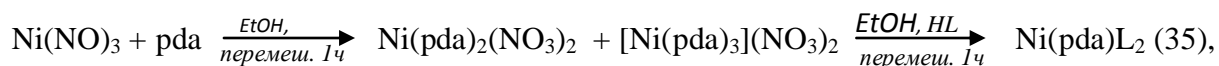
Иминокетонаты и хелаты Ni и Co с основанием Шиффа: соотношения исходных реагентов, условия очистки, выходы, температуры плавления

Комплекс, цвет	$MCl_2$ (моль, г)	Na (моль, г)	Лиганд (моль, г)	Условия очистки (p, t)	Выход, %	$t_{пл}, ^\circ C$
Ni(dmpda(асас) <sub>2</sub> ) темно-зеленый	0.012, 1.55	0.016, 0.36	0.008, 2.08	10 <sup>-2</sup> Торр, 120-140°C	65	165-167
Co(dmpda(асас) <sub>2</sub> )* красный	0.009, 4.95	0.012, 0.27	0.006, 1.56		40	147-152
Co(i-асас) <sub>2</sub> темно-красный	0.015, 1.95	0.025, 0.58	0.025, 2.48	10 <sup>-3</sup> Торр, 130-150°C	65	172-173 (172-173 <sup>[78]</sup> )
Co(Mei-асас) <sub>2</sub> красный	0.015, 1.95	0.025, 0.58	0.025, 2.83		70	175-176 (169-171 <sup>[78]</sup> )
Co(Mei-tmhd) <sub>2</sub> оранжевый	0.012, 1.56	0.020, 0.46	0.020, 4.93		65	147-148
Ni(Mei-tmhd) <sub>2</sub> фиолетовый	0.012, 1.56	0.020, 0.46	0.020, 4.93		70	168-169
Co(i-tmhd) <sub>2</sub> светло-оранжев.,	0.020, 2.60	0.032, 0.74	0.032, 5.86	10 <sup>-2</sup> Торр, 170-180°C	85	232-233

\* В качестве исходного соединения использовали  $(Et_4N)_2CoBr_2Cl_2$

### 3.1.2.2 Синтез аддуктов Ni(II) и Co(II) с пропилендиамином и 2,2-диметилпропилендиамином

Синтез аддуктов β-дикетонатов Ni с пропилендиамином – Ni(pda)(L)<sub>2</sub>, где L = hfac<sup>-</sup>, tfac<sup>-</sup>, ptac<sup>-</sup> (схема 35) и разнолигандного Ni(dmpda)(tmhd)(<sup>t</sup>BuCOO) (схема 36) (табл. 16) проводили в две стадии согласно методике [107].



На первой стадии к этанольному раствору нитрата Ni(II) добавляли двукратный избыток диамина, при этом наблюдали выпадение фиолетового осадка. Полученный раствор с осадком перемешивали в течение часа на магнитной мешалке. При добавлении стехиометрического количества β-дикетона (**HL**) наблюдали растворение осадка и изменение цвета раствора с фиолетового на сине-зеленый. При получении Ni(dmpda)(tmhd)(<sup>t</sup>BuCOO) на второй стадии синтеза добавляли щелочь в соотношении NaOH:Htmhd (1:20). Растворы перемешивали в течение часа, затем медленно упаривали на воздухе.

Полученные твердые продукты синтеза очищали сублимацией. Использованные в реакциях соотношения исходных реагентов, а также условия очистки, выходы и температуры плавления продуктов приведены в табл. 18.

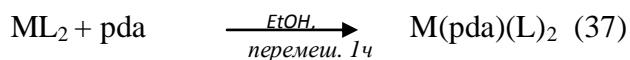
Таблица 18

Аддукты β-дикетонатов Ni(II) с пропилендиамином и разнолигандный

Ni(dmpda)(tmhd)(<sup>t</sup>BuCOO): соотношения исходных реагентов, условия очистки, выходы, температуры плавления

Комплекс, цвет	M(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O (моль, г)	pda (dmpda) (ρ = 0.8-0.9 кг/м <sup>3</sup> ) (моль, мл)	HL (ρ = 1.0- 1.2 кг/м <sup>3</sup> ) (моль, мл)	Условия очистки p = 10 <sup>-2</sup> Торр, t	Выход, %	t <sub>пл.</sub> , °C
Ni(pda)(hfac) <sub>2</sub> зеленый	0.009, 2.65	0.018, 1.8	0.018, 3.8	140-160°C	85	181-182
Ni(pda)(tfac) <sub>2</sub> сине-зеленый	0.010, 3.20	0.020, 2.0	0.020, 3.5	160-180°C	70	207-208
Ni(pda)(ptac) <sub>2</sub> син-зеленый	0.010, 3.20	0.020, 2.0	0.020, 4.0	100-120°C	75	145-146
Ni(dmpda)(tmhd) ( <sup>t</sup> BuCOO) темно-синий	0.011, 3.57	0.020, 2.7	0.022, 4.0	140-150°C	60	170-174

Синтез аддуктов β-дикетонатов Co(II) и Ni(II) с пропилендиамином (табл. 16): Co(pda)(L)<sub>2</sub>, (L = hfac<sup>-</sup>, tmhd<sup>-</sup>) и Ni(pda)(L)<sub>2</sub>, (L = tmhd<sup>-</sup>, acac<sup>-</sup>)(схема 35) проводили согласно методике [101].



Исходные реагенты – β-дикетонаты Ni(II) и Co(II) (ML<sub>2</sub>) получали по известной методике [185] при взаимодействии спиртового раствора соли металла с растворами β-дикетонатов натрия. Продукты синтеза очищали сублимацией при  $p = 10^{-2}$  Торр,  $t = 180-220^\circ\text{C}$ .

К спиртовому раствору ML<sub>2</sub> добавили двукратный избыток пропилендиамина и перемешивали реакционную смесь в течение 1 час.

В процессе синтеза аддуктов Ni(II) полученные реакционные смеси упаривали на воздухе, продукты синтеза выделяли при сублимации.

В процессе синтеза аддуктов Co(II) продукты синтеза выделяли при экстракции реакционных смесей дихлорметаном 3•20 мл.

Использованные в реакциях соотношения исходных реагентов, а также условия очистки, выходы и температуры плавления продуктов приведены в табл. 19.

Таблица 19

Аддукты β-дикетонатов Ni(II) и Co(II) с пропилендиамином: соотношения исходных реагентов, условия очистки, выходы, а также температуры плавления

Комплекс, цвет	ML <sub>2</sub> (моль, г)	pda (ρ=0.8 кг/м <sup>3</sup> ) (моль, мл)	Условия очистки	Выход, %	t <sub>пл.</sub> , °C
Ni(pda)(acac) <sub>2</sub> голубой	0.010, 2.56	0.015, 1.5	$p = 10^{-2}$ Торр, $t = 160-180^\circ\text{C}$	75	208-209
Ni(pda)(tmhd) <sub>2</sub> голубой	0.010, 4.25	0.012, 1.2	$p = 10^{-2}$ Торр, $t = 110-120^\circ\text{C}$	90	157-158
Co(pda)(hfac) <sub>2</sub> рыжий	0.010, 4.75	0.020, 1.8	Экстракция	80	-
Co(pda)(tmhd) <sub>2</sub> коричневый	0.010, 4.26	0.012, 1.2	Экстракция	70	147-149

### 3.1.2.3 Синтез дииминатов Ni(II) и Co(II)

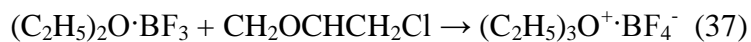
Используемые в качестве исходных реагентов для синтеза дииминатов Ni(II) и Co(II) соли (Et<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>CoBr<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и (Et<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>NiBr<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> получены по методике [183].

Для осушки газообразных метиламина и аммиака применяли следующую процедуру. В колбу, снабжённую Ч-образной насадкой, помещали твёрдый КОН или NaOH (10-15 г), к щёлочи по каплям прибавляли водный раствор аммиака (метиламина), газ отводили через второе горло Ч-образной насадки в заполненную щелочью трубку (для дополнительной осушки).

Эпихлоргидрин очищали фракционной перегонкой, собирая фракцию 115.5-117°C [184]. Непосредственно перед синтезом эфират фторид бора очищали фракционной перегонкой, собирая фракцию при 126-130°C [184]. Диэтиловый эфир выдерживали сутки над молекулярными ситами, предварительно прокаленными при 400°C, затем в течение 5 часов кипятили с обратным холодильником над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и перегоняли, собирая фракцию при 34-35°C [185]. Осушенный эфир хранили над натрием. Дихлорметан выдерживали сутки над молекулярными ситами, предварительно прокаленными при 400°C, затем в течение 3 часов кипятили с обратным холодильником и перегоняли, собирая фракцию при 40-41°C [185]. Метанол осушали согласно процедуре, описанной выше (3.1.2.1).

Синтез дииминатов Ni(II) и Co(II) осуществляли в 3 стадии по следующей процедуре:

Стадия 1 получение тетрафторборатной соли триэтилоксония (схема 37)



Все синтетические процедуры осуществляли в токе азота. В трёхгорлую колбу, снабжённую краном и капельной воронкой с противодавлением, предварительно прокалённую в токе аргона (установка собирается тёплой), поместили 50 мл абсолютного диэтилового эфира и 14 мл (0.11 моль) свежеперегнанного эфирата трифторида бора. Затем к полученному раствору по каплям добавляли эпихлоргидрин (0.09 моль, 7 мл) в течение 1.5-2 часов при интенсивном перемешивании и пропускании азота через раствор. При добавлении эпихлоргидрина в реакционную систему наблюдали выпадение белого осадка - тетрафторбората триэтилоксония. Осадок дважды промывали абсолютным эфиром 2 раза и хранили под слоем абсолютного эфира при 0°C.

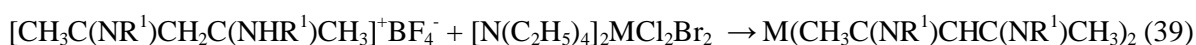
Стадия 2 получение тетрафторборатов β-дииминов (схема 38)



К раствору (0.047 моль, 4.65 г) Ni-асас или (0.047 моль, 5.28 г) HMei-асас в 20 мл безводного дихлорметана при перемешивании в токе азота по каплям в течение 30-40

минут добавляли раствор ~ 10 г (8.88 г/0.047 моль по расчёту) тетрафторбората триэтилоксония в 10-15 мл дихлорметана. Затем в течение 20-30 мин пропускали сухой газообразный аммиак или метиламин. При пропускании газов в реакционную систему в обоих случаях наблюдали изменение цвета раствора с светло-желтого на темно-оранжевый. Растворитель отгоняли на ротационном испарителе. После упаривания до 1/2-1/3 начального объёма для обоих лигандов наблюдали образование суспензии. К полученной суспензии приливали охлажденный до 0°C этилацетат, при этом наблюдали выпадение осадков (тетрафторбората N,N-4-амино-3-пентен-2-иммония или тетрафторбората N,N-диметил-4-амино-3-пентен-2-иммония).

### Стадия 3 получение дииминатов металлов (схема 39)



В круглодонную колбу, продуваемую азотом, поместили (0.0260 моль, 4.86 г) тетрафторборат N,N-4-амино-3-пентен-2-иммония или (0.0290 моль, 5.91 г) тетрафторборат N,N-диметил-4-амино-3-пентен-2-иммония в 100 мл «сухого» метанола. К растворам солей добавили 50 мл ~ 0.5М раствора метилата натрия в «сухом» метаноле (приготовили из 1.33 г натрия и 100 мл метанола). Затем при перемешивании через делительную воронку с противодавлением по каплям добавили метанольные растворы (0.013 моль, 7.14 г)  $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{NiCl}_2\text{Br}_2$  (М.в. = 549 г/моль) или (0.0145 моль, 7.98 г)  $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{CoCl}_2\text{Br}_2$  (М.в. = 550 г/моль), соответственно. При добавлении солей металлов к растворам солей лигандов наблюдали образование осадков, постепенное изменение цвета растворов для Ni (с синего на красный) и для Co (с фиолетового на оранжевый). Реакционные смеси перемешивали 30-40 минут, после чего осадки отфильтровали на стеклянном пористом фильтре, высушили в токе азота и сублимировали при  $p = 10^{-3}$  Торр,  $t = 180-200^\circ\text{C}$ : получено 2.30 г **Ni(ii-acac)<sub>2</sub>** (0.009 моль, выход 70%,  $t_{\text{пл.}} = 247-249^\circ\text{C}$ ). После сублимации при  $p = 10^{-3}$  Торр,  $t = 110-120^\circ\text{C}$  получено 2.47 г **Co(Meii-acac)<sub>2</sub>** (0.008 моль, выход 55%,  $t_{\text{пл.}} = 164-165^\circ\text{C}$ ).

## **3. 2. Методы исследования и характеристики комплексов Ni(II) и Co(II)**

### **3.2.1. Методы идентификации комплексов Ni(II) и Co(II)**

Характеризацию синтезированных комплексов Ni(II) и Co(II) проводили методами химического анализа, ИК-, КР- и ЯМР- спектроскопии, а также масс-спектрометрии.

Химический анализ полученных соединений Ni(II) и Co(II) на элементы С, N, H выполняли на приборе Carlo-Erba 1108 в аналитической лаборатории ИНХ СО РАН. Эксперименты

проводили с участием к.х.н. Зубаревой Л.А. и к.х.н. Кошечевой Н.И. Химический анализ на содержание F выполняли на приборе Carlo-Erba 1106 в аналитической лаборатории ИОХ СО РАН. Содержание Ni в синтезированных комплексах определяли на атомно-адсорбционном спектрометре с Зеемановской коррекцией (Hitachi, Z 8000) на длине волны  $\lambda$  232.0 нм. Данные анализов - результат среднеарифметических двух-трех независимых определений. Согласно приборным характеристикам ошибка определения C, N, H не превышала 0.3 %, F - 0.5%. Ошибка определения Ni составила 0.5%. (табл. 20).

Таблица 20

Результаты химического анализа комплексов Ni(II) и Co(II)

Название	C,%		H,%		N,%		F,%		Ni,%	
	Выч.	Найд.	Выч.	Найд.	Выч.	Найд.	Выч.	Найд.	Выч.	Найд.
Ni(pda)(hfac) <sub>2</sub>	28.8	28.6	2.0	1.9	5.4	5.3	41.7	42.0	10.8	10.6
Ni(pda)(acac) <sub>2</sub>	47.2	47.0	7.3	7.1	8.2	8.3	-	-	17.4	17.3
Ni(pda)(tmhd) <sub>2</sub>	60.2	60.3	9.5	9.3	5.4	5.5	-	-	11.6	11.8
Ni(pda)(tfac) <sub>2</sub>	36.0	35.6	4.3	4.6	6.5	6.4	26.0	25.8	13.2	13.4
Ni(pda)(ptfa) <sub>2</sub>	43.2	43.1	5.8	5.7	5.6	5.4	21.9	21.8	11.2	11.2
Co(pda)(hfac) <sub>2</sub>	28.8	28.9	2.0	2.0	5.4	5.2	41.7	41.6	-	-
Co(pda)(tmhd) <sub>2</sub>	60.1	60.2	9.6	9.5	5.6	5.5	-	-	-	-
Ni(dmpda)(acac) <sub>2</sub>	47.1	47.3	7.3	7.1	8.3	8.2	-	-	18.1	18.2
Co(dmpda)(acac) <sub>2</sub>	47.2	47.5	7.3	7.0	8.3	8.0	-	-	-	-
Co(i-acac) <sub>2</sub>	47.0	47.1	6.3	6.3	10.9	10.6	-	-	-	-
Co(Mei-acac) <sub>2</sub>	50.8	51.0	7.1	6.9	9.9	10.0	-	-	-	-
Co(i-tmhd) <sub>2</sub>	62.4	62.1	9.5	9.4	6.6	6.7	-	-	-	-
Co(Mei-tmhd) <sub>2</sub>	63.8	63.9	9.7	9.8	6.2	6.1	-	-	-	-
Ni(Mei-tmhd) <sub>2</sub>	63.9	63.9	9.7	9.6	6.2	6.4	-	-	-	-
Co(Meii-acac) <sub>2</sub>	55.4	55.5	6.6	6.4	18.5	18.3	-	-	-	-
Ni(ii-acac) <sub>2</sub>	47.5	47.6	7.1	6.9	22.1	22.3	-	-	-	-

ИК-спектры комплексов Ni(II) и Co(II) в области 4000-400 см<sup>-1</sup> регистрировали на приборе Vertex 80 FTIR (разрешение прибора 1 см<sup>-1</sup>). Образцы готовились в виде таблеток с KBr или снимали во фторированном масле. Эксперименты проводили с участием к.ф.н. Шелудяковой Л.А. и Алферовой Н.И. (ИНХ СО РАН). Спектры КР комплексов Ni(II) и пленок Co были получены на приборе Triplemate, SPEX, снабженном CCD детектором и

микроскопом для регистрации спектров в геометрии обратного рассеяния с возбуждением лазерной линией 488 нм.

Расчеты ИК- и КР-спектров хелатов Ni(II) проводили с помощью программы B3LYP/6-311++G(2df,p) [186], используя программное обеспечение Gaussian 03. Численное интегрирование обменно-корреляционной точки функционала плотности проводили с использованием ультрадисперсных сетей.

Расчеты электронного строения молекул Ni(pda)(hfac)<sub>2</sub> и Ni(pda)(tmhd)<sub>2</sub> проведены с использованием теории функционала плотности, реализованной в программном комплексе ADF2012 [187]. Базисные наборы состояли из трижды расщепленных функций слейтеровского типа, дополненных наборами поляризационных функций (TZ2P) без основного потенциала [188]. В качестве функционала плотности использовались функционалы VWN [189] и BP (Becke [190]& Perdew [191]). Электронная часть энергии образования молекул (E<sub>b</sub>) рассчитывалась как разница между полной энергией молекулы и электронной энергией всех ее атомов [192]. При обсуждении экспериментальных результатов использовали сумму E<sub>b</sub> и энергии нулевых колебаний ZPE молекул (E = E<sub>b</sub> + ZPE). Анализ межатомных взаимодействий проводили с использованием топологических методов «Атом в молекуле» (AIM) [193].

<sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C ЯМР-спектры лиганда (dmpda(Hacac)<sub>2</sub> и комплекса Ni(dmpda(acac)<sub>2</sub>) регистрировали на спектрометре AVANCE 500 фирмы BRUCKER (рабочая частота 300 МГц). Химические сдвиги измерены относительно сигнала хлороформа и пересчитаны по отношению к ТМС. Эксперименты проводили совместно с Ткачевым С.В.

Масс-спектры комплексов Ni(II) и Co(II) регистрировали на приборе МИ-1201 с энергией ионизирующих электронов 40 эВ. Предельная разрешающая способность прибора в диапазоне массовых чисел 1200 а.е.м. составляла не менее 1000 а.е.м. на уровне 10% высоты пика. Эксперименты проводили совместно с к.х.н Семянниковым П.П. и Трубиным С.В.

Масс-спектры аддуктов Ni(II) записывали на приборе высокого разрешения Thermo Scientific Double Focusing Sector Mass Spectrometer (DFS HRMS) с прямым вводом при t = 240-280°C, p = 10<sup>-7</sup> Торр в Химическом Сервисном Центре коллективного пользования СО РАН. Предельная разрешающая способность прибора в диапазоне массовых чисел

1000 а.е.м. составляла не менее 800 а.е.м. на уровне 10% высоты пика. Энергия ионизирующих электронов составляла 40 эВ.

### **3.2.2. Методы анализа Ni и Co-содержащих покрытий**

Сканирующая электронная микроскопия. Толщина покрытий, размер зерен и морфология поверхности исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6700F, соединенным с ЭДС-анализатором EX-2300 ВU. Эксперименты проводили совместно с к.х.н. Максимовским Е.А. (ИНХ СО РАН).

Атомно-силовая микроскопия. Морфологию поверхности исследовали с помощью атомно-силового микроскопа Solver HV (НТ-МДТ, Россия). В атомно-силовом микроскопе использовали стандартные кантилеверы из  $\text{Si}_3\text{N}_4$  с константой механической жесткости 0.06 Н/м и радиусом кривизны острия  $< 50$  нм (Park Scientific Instruments, USA). Сканирование кантилевера по поверхности проводилось в контактном режиме при поддержании с помощью обратной связи постоянного значения тока фотодиода, что соответствует сканированию с постоянной силой взаимодействия зонд - подложка. Все исследования выполнены при комнатной температуре.

Профилометрия. Толщину металлических покрытий исследовали с помощью оптического интерференционного профилометра NewView 6200 (Zyga, Германия). Скорость роста пленок рассчитывали как отношение толщины пленки ко времени осаждения.

Рентгенофазовый анализ покрытий проводили при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-РМ4(CuK $\alpha$  - излучение, графитовый монохроматор) в области  $2\theta = 25-65^\circ$ . Обработка результатов эксперимента была выполнена с помощью пакета программ PowderCell 2.4 и WINFIT 1.2.1.

Рентгенофотозлектронные спектры для исследованных образцов регистрировали на приборе ES-300 KRATOS (Великобритания), оснащенный двойным Mg/Al анодом. В качестве источника первичного излучения использован алюминиевый анод с энергией испускаемых фотонов 1486.6 эВ. Выбор анода продиктован взаимным расположением линий элементов, присутствующих в образцах (на выбранном аноде происходит минимальное взаимное наложение линий разных элементов друг на друга). Изучаемая толщина поверхности образцов составляла величину порядка  $3\lambda$ , где  $\lambda$  - средняя длина свободного пробега электронов, равная 20-30Å в зависимости от анализируемой линии.

Таким образом, максимальная глубина анализа не превышала  $100\text{\AA}$ . Запись спектров производили в режиме работы рентгеновской трубки  $14\text{ кВ} \times 14\text{ мА}$ , что соответствует рассеиваемой мощности  $196\text{ Вт}$ . Калибровку прибора осуществляли по значению положения линии  $\text{Au}4f$ , равному  $84.0\text{ эВ}$ . Так как пятно рентгеновского излучения представляет собой овал с минимальным диаметром порядка  $1\text{ см}$ , при съемке спектров происходило накопление сигнала от всех участков поверхности.

Для определения качественного химического состава и наличия примесей сняты обзорные спектры в диапазоне энергий связи  $0\text{-}1250\text{ эВ}$  с шагом по энергии  $1\text{ эВ}$  при постоянной энергии пропускания анализатора  $\text{HV}=50\text{ эВ}$ .

Спектры EXAFS и XANES (Ni-K, Co-K края) для всех исследованных образцов регистрировали на EXAFS-спектрометре Сибирского центра синхротронного и терагерцового излучения (СЦТСИ, Новосибирск) при энергии электронов  $2\text{ ГэВ}$  и среднем токе в накопителе ВЭПП-3 во время измерения  $90\text{ мА}$ . В качестве монохроматора использовали разрезной монокристалл-монохроматор  $\text{Si}(111)$ . Подавление высших гармоник производили при помощи кварцевого зеркала. Шаг при измерении EXAFS и XANES спектров составлял соответственно  $\sim 1.5$  и  $\sim 0.3\text{ эВ}$ . Для регистрации рентгеновского излучения использовали ионизационные камеры, заполненные аргоном и флуоресцентный детектор. Выделение осциллирующей части  $\chi(k)$  производили по стандартной методике [194]. Предкраевую часть экстраполировали на область EXAFS-осцилляций полиномами Викторина. Сглаживание спектра проводили при помощи кубических сплайнов. В качестве начальной точки EXAFS-спектра  $E^0$  брали точку перегиба на краю поглощения. Для получения функции радиального распределения атомов (РРА) использовали Фурье-преобразование  $k^3\chi(k)$  в интервале волновых чисел  $3.0\text{-}13.0\text{\AA}^{-1}$ . Извлечение структурной информации, т.е. определение расстояний, координационных чисел и факторов Дебая проводили путем моделирования спектров (curve fitting procedure) с помощью программ VIPER и EXCURV92.

Измерение электрического сопротивления покрытий выполняли четырехзондовым методом с использованием лабораторного стенда, включающего источник питания постоянного тока Б5-45А, комбинированный цифровой прибор Щ300 и датчик с четырьмя игловидными электродами, выполненными из карбида вольфрама. Измерения проводили в режиме постоянного тока.

*Измерение магнитного момента и угловых зависимостей намагниченности* покрытий Ni и Co проводили при комнатной температуре с помощью вибромагнитометра BM-23K.

### 3.3. Методы характеристики комплексов Ni(II) и Co(II)

#### 3.3.1. Кристаллохимический анализ

Соединения Ni(II) и Co(II), а также промежуточные продукты их синтеза исследовали методом *рентгеноструктурного анализа*. Монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа, выращены при сублимации или при медленной кристаллизации из различных полярных и неполярных растворителей. РСА комплексов проводили по стандартной методике на автоматических четырехкружных дифрактометрах Bruker X8 Apex и Bruker Apex II Duo, оснащенных двухкоординатными CCD детекторами, при температурах 150, 273K с использованием молибденового излучения ( $\lambda=0.71073\text{\AA}$ ) и графитового монохроматора. Интенсивности отражений измерены методом  $\varphi$ -сканирования узких ( $0.5^\circ$ ) фреймов. Поглощение учтено полуэмпирически по программе SADABS [195]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном для неводородных упорядоченных атомов приближении по комплексу программ SHELXTL [196]. Атомы водорода уточнены в приближении жесткого тела. Кристаллохимические данные исследованных соединений и характеристики экспериментов приведены в Приложении (табл. 1-3). Основные межатомные расстояния и валентные углы – в Приложении (табл. 4). Эксперименты проводили совместно с к.х.н. Куратьевой Н.В., к.х.н. Алексеевым А.В., Пирязевым Д.А.

#### 3.3.2. Дипольные моменты аддуктов Ni(II)

Для ряда  $\beta$ -дикетонатных аддуктов Ni(II) проведена оценка величин дипольных моментов (уравнение 2):

$$\mu = \sum_{i=1}^n q_i r_i \quad (2)$$

Расчет заряда на атомах проводили по методу Хюккеля, используя пакет программ ChemOffice. Расстояния рассчитаны на основании структурных данных.

#### 3.3.3. Методы исследования термических свойств комплексов Ni(II) и Co(II)

Температуры плавления комплексов Ni(II) и Co(II) определяли визуально на столике Кофлера.

### 3.3.3.1. Термогравиметрический метод

Термогравиметрический метод использовали для исследования термического поведения соединений Ni(II) и Co(II) в конденсированном состоянии. Кривые потери массы хелатов Ni(II) и Co(II) регистрировали при атмосферном давлении в токе гелия на термоанализаторе Netzsch STA 409 PC/PG. Скорость потока гелия составляла 30 см<sup>3</sup>/мин; скорость нагрева – 5 и 10°C/мин; интервал температур – 25-450°C; тигель - стандартный открытый. Навески исследуемых веществ - 50-70 мг. Условия экспериментов для всех исследуемых соединений были идентичны. Эксперименты проводили совместно с к.х.н. Плюсниным П.Е. и Семитутом Е.А. (ИНХ СОРАН)

### 3.3.3.2. Дифференциально-сканирующая калориметрия

Комплексы Ni(II) и Co(II) исследованы на дифференциально-сканирующем калориметре фирмы SETARAM DSC 111: образец 12-22 мг завальцовывали в никелевый микроконтейнер. Нагревание и охлаждение проводили со скоростями 1-2 и 5°C/мин. Точность определения температуры -  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ . Для каждого образца проводили по три параллельных эксперимента. Эксперименты проводили совместно с к.х.н. Зелениной Л.Н. (ИНХ СОРАН).

### 3.3.3.3. Измерение давления насыщенного пара методом потока

*Схема установки измерения давления пара методом потока* изображена на рис. 23.

*Методика эксперимента* подробно описана в [197]. Измерения проводили в квазиравновесных условиях. Поток предварительно очищенного газа-носителя пропускали через заполненный веществом источник, который находился при заданной температуре (точность измерения температуры  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ ). Количество вещества, перешедшего в газовую фазу, и количество вещества, сконденсированного в холодной зоне, определяли взвешиванием. Расчет проводили в предположении мономолекулярного состава газовой фазы. Эксперименты выполняли при разных скоростях газа-носителя. Обработку данных по насыщенному пару проводили методом наименьших квадратов. Эксперименты проведены совместно с к.х.н. Сысовым С.В.

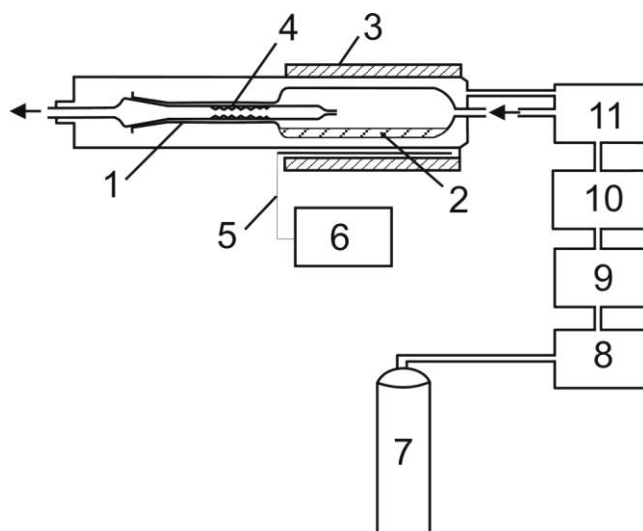


Рис. 23. Схема установки метода потока: 1 – сатуратор, 2 – исследуемое вещество, 3 – печь, 4 – конденсат, 5 – термопара, 6 – блок контроля и измерения температуры, 7 – баллон с газом-носителем, 8 – блок осушки газа, 9 – маностат, 10 – реометр, 11 – ртутный манометр

### 3.3.3.4. Измерение давления насыщенного пара статическим методом

Схема установки измерения давления пара статическим методом изображена на рис. 24.

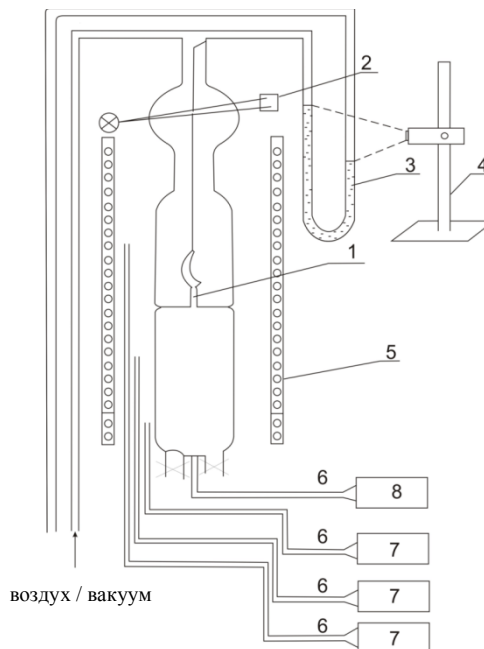


Рис.24. Схема установки измерения давления насыщенного пара статическим методом: 1 – мембранный нуль-манометр, 2 – оптическая система регистрации нулевого положения, 3 – ртутный манометр, 4 – катетометр, 5 – печь, 6 – термопары, 7 – терморегуляторы, 8 – вольтметр

Методика эксперимента подробно описана в [29]. Навеску исследуемого вещества ( $\Delta m = 10^{-4}$  г) помещали в рабочую камеру, после чего прибор с помощью вакуумного насоса откачивали одновременно со стороны рабочей и компенсационной камеры в течение часа. Далее нуль-манометр с помощью газовой горелки отсоединяли от вакуума и помещали в печь тензиметрической установки.

Давление измеряли методом температурных площадок на «прямом» и «обратном» ходу: совпадение давлений является критерием равновесности системы [198,199]. Обработку данных по насыщенному пару проводили методом наименьших квадратов. Погрешности искомых величин рассчитывали с учетом коэффициентов Стьюдента для 95% доверительного интервала. Эксперименты проведены совместно с к.х.н. Зелениной Л.Н.

### **3.3.3.5. Измерение давления пара методом Кнудсена**

Методика эксперимента по измерению давления насыщенного пара методом Кнудсена. Источник пара, описанный в [146], помещали непосредственно перед входной щелью ионизатора – источника ионов масс-спектрометра. Навески веществ составляли 2-5 мг. В работе использовались эффузионные камеры отверстием 0.4 мм и длиной канала 0.3 мм. Температуру камеры регулировали с помощью прецизионного терморегулятора ПИТ-3, позволяющего задавать и поддерживать температуру источника пара с точностью  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ . Температуру испарителя измеряли ступенчато с произвольным шагом при одновременной регистрации интенсивности измеряемого сигнала и температуры. Для калибровки чувствительности масс-спектрометра использовали методику испарения известного количества вещества. Предельная погрешность измерения давления составляла 10%. Для  $\Delta t$  предельная ошибка была  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Экспериментальные данные по измерению давления насыщенного пара обработаны невесовым методом наименьших квадратов. Эксперименты проведены совместно с к.х.н. Семянниковым П.П. и Трубиным С.В.

## **3.4. Осаждение Ni- и Co-содержащих пленок методом MOCVD**

### **3.4.1. Условия осаждения Ni- и Co-содержащих пленок методом MOCVD**

Установка. MOCVD эксперименты по осаждению Ni- и Co-содержащих пленок проводили в реакторе вертикального типа с холодными стенками. Внешний вид реактора представлен на рис. 25.

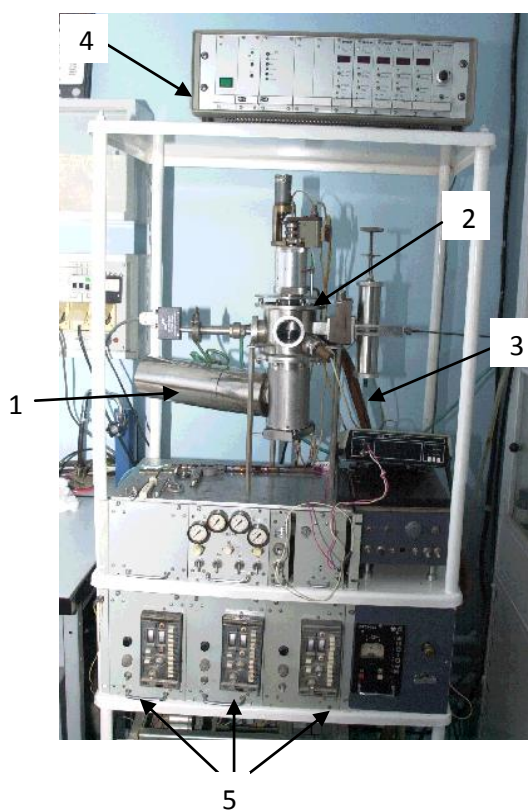


Рис.25. Внешний вид установки.

Установка для химического газофазного осаждения пленок (рис. 25) состоит из нескольких частей: испаритель (позиция 1), трубопровод, соединяющий испаритель и реактор, нагревательный блок (позиция 2), закрепленный на верхнем фланце реактора. Конструкция предусматривает возможность регулируемого вращения нагревательного блока. Через фланец, закрепленный на боковой стенке реактора, осуществляется вакуумирование реактора (позиция 3). Система подготовки и регулировки газовых потоков (позиция 4) и система регулировки и поддержания температур испарителя и нагревателя (позиция 5)

Процедура проведения эксперимента Процесс осаждения покрытий проводили в несколько этапов. Помещали навеску исходного вещества в испаритель, а подложку закрепляли на нагревательном блоке. Осуществляли откачку системы, после чего осуществляли напуск потоков газа-носителя и газа-реагента. Устанавливали необходимое давление. Выставляли температуры эксперимента и включали нагрев испарителя и нагревателя, включали вращение. По завершению эксперимента реактор охлаждался, после чего отключали вращение, перекрывали подачи газов. Процедуру соосаждения производили сходным образом, при одновременном нагреве обоих предшественников, помещенных в 2 лодочках, в испарителе.

МOCVD эксперименты по осаждению никельсодержащих покрытий проводили с использованием пяти предшественников (табл. 21).

## Условия осаждения никельсодержащих покрытий

Реактор вертикального типа, $H_2$ – газ-реагент (скорость подачи газа 2 л/ч), Ar – газ-носитель (скорость подачи газа 1 л/ч), общее давление $p = 10$ Торр, подложки Ta/Si					
Предшественник	$Ni(pda)(L)_2$			$Ni(dmpda(acac)_2)$	$Ni(i-tmhd)_2$
	$L = hfac$	$L = tfac$	$L = tmhd$		
$t_{исп.}, ^\circ C$	100-110	120	110-120	140	155
$t_{осажд.}, ^\circ C$	230-350	210-260	210-300	260-350	270-350
Время осаждения	2ч	2ч	2ч	4ч	2ч
Условия осаждения слоев, не содержащих фазу $Ni_3C$ : $t_{исп.}/t_{осажд.}$	100/350	120/210	120/210	140/350	155/350

МОСVD эксперименты по осаждению кобальтсодержащих покрытий проводили с использованием двух предшественников (табл. 22).

## Условия осаждения кобальтсодержащих покрытий

Реактор вертикального типа, $H_2$ – газ-реагент (скорость подачи газа 4 л/ч), Ar – газ-носитель (скорость подачи газа 1 л/ч), общее давление атмосфера, подложки Si(100)		
Предшественник	$Co(pda)(hfac)_2$	$Co(Meii-acac)_2$
$t_{исп.}, ^\circ C$	80	120-155
$t_{осажд.}, ^\circ C$	270-330	300-420
Время осаждения	2ч	2, 4ч

Двойные системы  $Co_xPt_{(1-x)}$  получали при последовательном осаждении платины из  $Pt(hfac)_2$  ( $p = 10^{-2}$  Торр,  $t_{исп.} = 60^\circ C$ ,  $t_{осажд.} = 300^\circ C$ , газ носитель Ar (скорость подачи 2 л/ч), газ-реагент  $H_2$  (скорость подачи 1 л/ч), в течение 20-60 мин.) на слой Co полученные при (атмосферное давление,  $t_{исп.} = 130-150^\circ C$ ,  $t_{осажд.} = 330^\circ C$ , в течение 2 часов). Двойные системы  $Co_xPt_{(1-x)}$  получали путем соосаждением при  $p = 50$  Торр,  $t_{осажд.} = 320-330^\circ C$  в течение 4 часов: из  $Co(Meii-acac)_2$  ( $t_{исп.} = 130-140^\circ C$ ),  $Pt(hfac)_2$  ( $t_{исп.} = 60^\circ C$ ) или  $Pt(tfac)_2$  ( $t_{исп.} = 130^\circ C$ ).

### 3.4.2. Подложки (материал, размер, методы очистки)

В качестве подложек для осаждения пленок использовали пластины из монокристаллического кремния Si(100) и пластины Ta/Si. Размер подложек Ta/Si составлял  $\sim 17 \times 12$  мм<sup>2</sup>, а в случае подложек из кремния  $\sim 15 \times 20$  мм<sup>2</sup>. Подложки Ta/Si перед осаждением промывали дистиллированной водой, затем промывали ацетоном в ультразвуковой бане в течение 10 минут и изопропиловым спиртом и высушивали. Обработку кремниевых пластин осуществляли по методике мягкого полирующего травления [200].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### 4.1. Синтез и идентификация соединений Ni(II) и Co(II)

Для получения комплексов Ni(II) и Co(II) мономерного строения предложено два синтетических приема: «Подход 1» основан на разнолигандном комплексообразовании (введении нейтральных лигандов с донорными атомами азота), и «Подход 2» – на частичной или полной замене донорных атомов кислорода в β-дикетонатных лигандах (рис. 26).

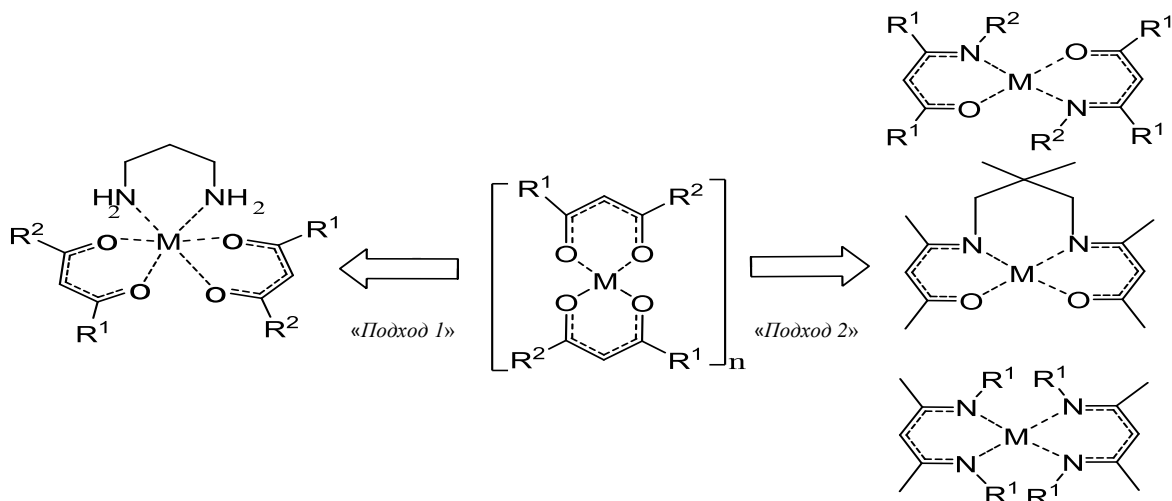


Рис. 26. Синтетические приемы, направленные на предотвращение олигомеризации β-дикетонатов Ni(II) и Co(II)

#### 4.1.1. Аддукты β-дикетонатов Ni(II) и Co(II) с пропилендиамином

В рамках «Подход 1» с использованием двух синтетических методик, основанных на реакциях замещения и присоединения, получены аддукты β-дикетонатов Ni(II) и Co(II) с диаминами. Синтез ряда аддуктов Ni(II) (табл. 18) проводили в две стадии по реакции замещения (рис. 27).

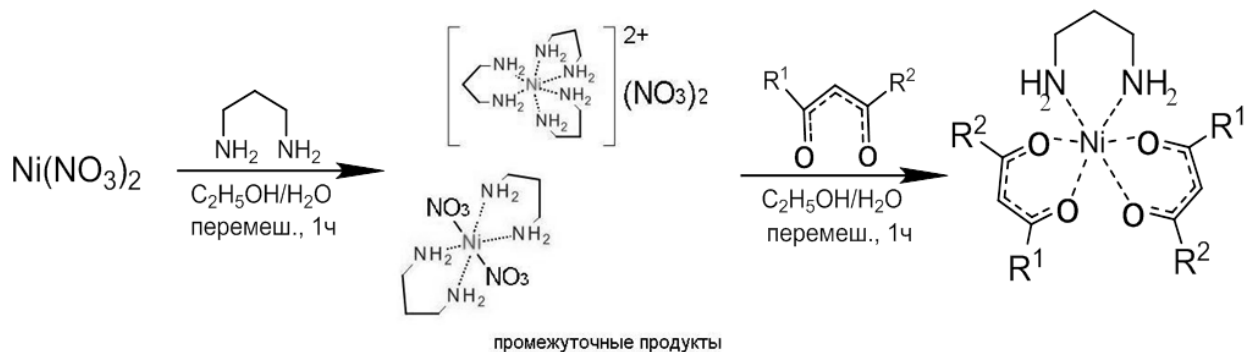


Рис.27. Схема синтеза аддуктов β-дикетонатов Ni(II) с пропилендиамином по реакции замещения

На первой стадии синтеза при добавлении избытка пропилендиамина к раствору нитрата никеля(II) выделены и идентифицированы два промежуточных продукта –  $[\text{Ni}(\text{pda})_3](\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Ni}(\text{pda})_2(\text{NO}_3)_2$ . Ранее в аналогичных условиях был получен  $[\text{Ni}(\text{pda})_3](\text{NO}_3)_2$  [201]. Нами при обработке смеси промежуточных продуктов этилацетатом наряду с  $[\text{Ni}(\text{pda})_3](\text{NO}_3)_2$  выделено соединение предполагаемого состава  $\text{Ni}(\text{pda})_2(\text{NO}_3)_2$ . По данным элементного анализа для  $\text{Ni}(\text{pda})_2(\text{NO}_3)_2$  вычислено: С, 21.7% Н, 6.1% N 25.0%; найдено: С, 21.6% Н, 6.3% N 24.9%. Сравнение ИК-спектров промежуточных продуктов показало, что широкая полоса в районе  $1390\text{-}1380\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к колебаниям некоординированных нитрато-групп, присутствующая в спектре  $[\text{Ni}(\text{pda})_3](\text{NO}_3)_2$  (рис. 28а), расщепляется в спектре  $\text{Ni}(\text{pda})_2(\text{NO}_3)_2$  (рис. 28б). Таким образом, анализ ИК-спектра  $\text{Ni}(\text{pda})_2(\text{NO}_3)_2$  указывает на наличие в соединении координированных нитрато-групп, что хорошо соотносится с предполагаемым строением промежуточного продукта.

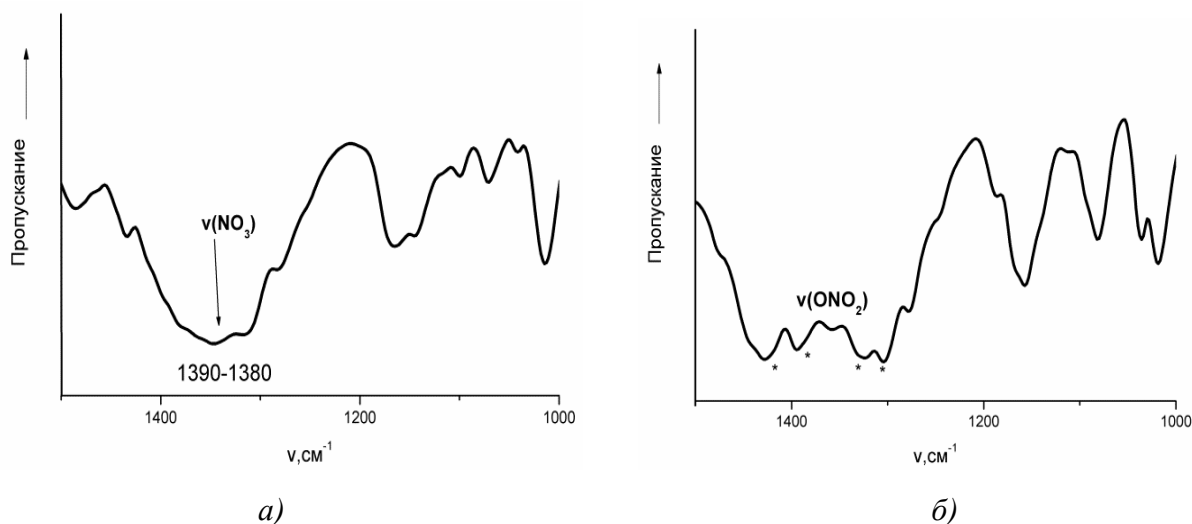


Рис. 28. ИК-спектры промежуточных продуктов а)  $[\text{Ni}(\text{pda})_3](\text{NO}_3)_2$  и б)  $\text{Ni}(\text{pda})_2(\text{NO}_3)_2$

На второй стадии синтеза происходит замещение pda и  $\text{NO}_3$ -лигандов на  $\beta$ -дикетонат анионы. По реакции замещения с выходом 60% получен разнолигандный комплекс  $\text{Ni}(\text{dmpda})(\text{tmhd})(\text{tBuCOO})$ . Образование карбоксилатного аниона происходит вследствие разложения  $\beta$ -дикетона в присутствии щелочи и основания (dmpda) (рис. 29).

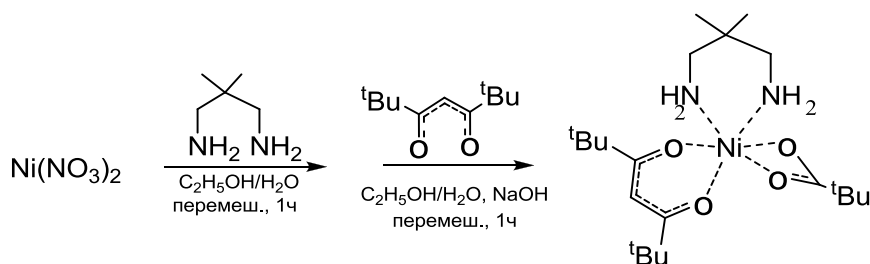


Рис.29. Схема синтеза разнолигандного  $\text{Ni}(\text{dmpda})(\text{tmhd})(\text{tBuCOO})$

На примере ряда комплексов Ni(II) с КЧ 6, полученных по реакции замещения, обнаружено, что существенное влияние на выходы конечных продуктов оказывает природа β-дикетона. Использование фторированных β-дикетонов – более сильных кислот по сравнению с алифатическими аналогами – приводит к увеличению выхода на 20-30%. Наши попытки получить аддукты Co(II) с пропилендиамином по реакции замещения оказались неудачными.

С высокими выходами по реакции присоединения (рис. 30) синтезированы аддукты Ni(II) и Co(II) с пропилендиамином (табл. 19).

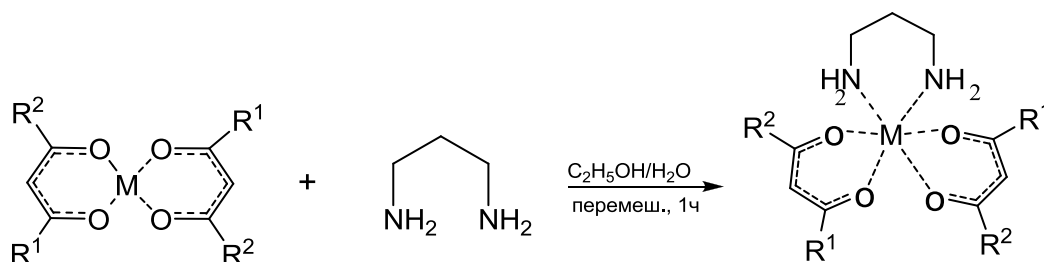


Рис.30. Схема синтеза аддуктов β-дикетонатов Ni(II) и Co(II) с пропилендиамином по реакции присоединения

Таким образом, используя обе методики, впервые с выходами до 90% получено 7 аддуктов Ni(II) и Co(II): M(pda)(hfac)<sub>2</sub>, M(pda)(tmhd)<sub>2</sub>, Ni(pda)(tfac)<sub>2</sub>, Ni(pda)(ptac)<sub>2</sub>, Ni(pda)(acac)<sub>2</sub> и разнолигандный Ni(dmpda)(tmhd)(tBuCOO) [202-204]. Комплексы Ni(II) устойчивы при хранении на воздухе и хорошо растворимы в полярных растворителях: этилацетат, спирт, хлороформ, малорастворимы в диэтиловом эфире и гексане. Соединения Co(pda)(hfac)<sub>2</sub> и Co(pda)(tmhd)<sub>2</sub> на воздухе медленно разлагаются, устойчивы при хранении в запаянных ампулах.

В ИК-спектрах аддуктов β-дикетонатов Ni(II) и Co(II) с пропилендиамином обнаружены схожие полосы. Характерные полосы в области 3360-3260 см<sup>-1</sup> относятся к валентным колебаниям ν(N-H) (приложение, табл. 5). Аналогичные колебания найдены также в спектре Ni(en)(hfac)<sub>2</sub> (3338 см<sup>-1</sup> [107]), но они отсутствуют в спектрах M(tmehda)(L)<sub>2</sub> (где L = hfac<sup>-</sup>, acac<sup>-</sup>, tmhd<sup>-</sup>) [101, 105, 106]. В области частот 3100-2800 см<sup>-1</sup> обнаружены валентные колебания ν(C-H), причем наиболее интенсивно они проявляются в случае M(pda)(tmhd)<sub>2</sub>. Интенсивные колебания в области 1642-1520 см<sup>-1</sup> могут быть отнесены к ν(C=O, C=C), что согласуется с литературными данными [101, 105, 106]. Наблюдается смещение полос ν(C=O, C=C) в коротковолновую область при введении CF<sub>3</sub>-групп. Колебания ν(C-C) + ν(CH<sub>3</sub>) в ИК-спектрах хелатов слабо интенсивны, в случае M(pda)(tmhd)<sub>2</sub> характеризуются узкими интенсивными линиями в диапазоне

1340-1320  $\text{cm}^{-1}$ . В диапазоне 1300-1200  $\text{cm}^{-1}$  проявляются валентные колебания  $\nu(\text{C-N})$ . По литературным данным валентные колебания  $\nu(\text{C-F})$  лежат в диапазоне 1400-1110  $\text{cm}^{-1}$  [205]. В [101] для  $\text{Co}(\text{tmeda})(\text{hfac})_2$   $\nu(\text{C-F})$  отнесено к полосе 1346  $\text{cm}^{-1}$ .

Привлечение квантово-химических расчетов совместно со спектроскопическими данными позволило рассчитать ИК спектры для  $\text{Ni}(\text{pda})(\text{tfac})_2$  и  $\text{Ni}(\text{pda})(\text{acac})_2$ , что дало возможность провести полное соотнесение частот колебаний (приложение, табл. 6). Показано, что валентные колебания  $\nu(\text{C-F})$  для  $\text{Ni}(\text{pda})(\text{tfac})_2$  проявляются в области 1200-1150  $\text{cm}^{-1}$ . Различия в частотах колебаний  $\nu(\text{C-F})$  обусловлены двумя факторами: участием атомов фтора в межмолекулярном водородном взаимодействии или неточным соотнесением колебаний в [107]. В области 1000-400  $\text{cm}^{-1}$  наибольший вклад вносят деформационные колебания пропилендиамин. Для  $\text{Ni}(\text{pda})(\text{tfac})_2$  и  $\text{Ni}(\text{pda})(\text{acac})_2$  зарегистрированы ИК-спектры в области 600-100  $\text{cm}^{-1}$  и КР-спектры (Приложение, рис. 1). Колебания  $\nu(\text{Ni-O})$  находятся в диапазоне 420-380  $\text{cm}^{-1}$ , колебания  $\nu(\text{Ni-N})$  – в области 380-300  $\text{cm}^{-1}$  [204].

Анализ масс-спектров аддуктов  $\text{Ni}(\text{II})$  и  $\text{Co}(\text{II})$  с пропилендиамином, регистрируемых в интервале температур 97-140°C, показал, что для всех исследуемых соединений наблюдаются пики молекулярных ионов (в приложение табл. 7). Основные зарегистрированные ионы в масс-спектрах  $\text{Ni}(\text{pda})(\text{L})_2$  ( $\text{L} = \text{hfac}^-, \text{tfac}^-, \text{ptac}^-$ ):  $[\text{MpdaL}]^+$ ,  $[\text{ML}]^+$ . Фрагментации  $\text{Ni}(\text{pda})(\text{L})_2$  ( $\text{L} = \text{acac}^-, \text{tmhd}^-$ ) под электронным ударом сопровождается появлением в масс-спектрах интенсивных пиков ионов  $[\text{ML}_2]^+$  и слабоинтенсивных пиков ионов  $[\text{MpdaL}]^+$ ,  $[\text{ML}]^+$ . Появление пиков ионов  $[\text{ML}_2]^+$  в спектрах нефторированных аддуктов может указывать на протекание двух параллельных процессов: отщепления нейтрального лиганда или  $\beta$ -дикетонатного лиганда.

#### 4.1.2. Иминокетонаты $\text{Ni}(\text{II})$ и $\text{Co}(\text{II})$

В рамках «Подхода 2» разработана методика синтеза иминокетонатов  $\text{Ni}(\text{II})$ ,  $\text{Co}(\text{II})$ , включающая в себя несколько основных стадий (рис. 31): синтез исходных реагентов, получение их натриевых солей и синтез хелатов металлов по реакциям обмена, (табл. 17). Проведение реакций в инертной атмосфере с использованием метилата натрия позволило впервые, с выходами до 85%, получить  $\text{Co}(\text{i-tmhd})_2$ ,  $\text{Co}(\text{Mei-tmhd})_2$  и  $\text{Ni}(\text{Mei-tmhd})_2$  и на 20-40%, по сравнению с данными приведенными в [78], увеличить выходы  $\text{Co}(\text{i-acac})_2$  и  $\text{Co}(\text{Mei-acac})_2$ .

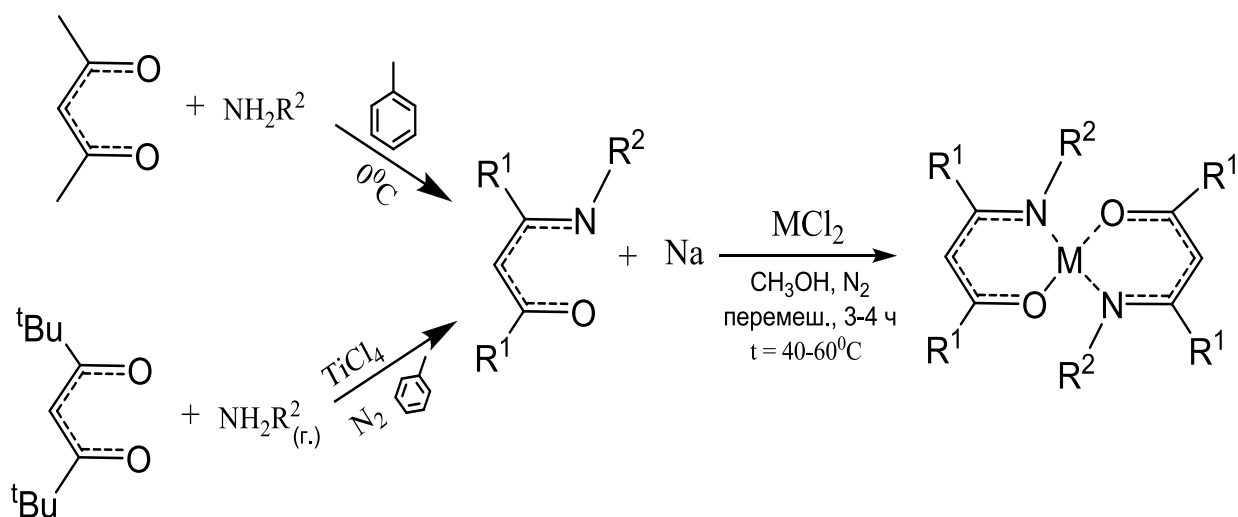


Рис.31. Схема синтеза иминокетонатов Ni(II) и Co(II)

Полученные иминокетонаты Ni(II) и Co(II) не устойчивы при хранении на воздухе и в растворах подвергаются гидролизу. Синтезированные соединения Ni(II) и Co(II) необходимо хранить в запаянных ампулах [206].

ИК-спектры иминокетонатов Ni(II) и Co(II) сходны между собой. Для Co(i-acac)<sub>2</sub> и Co(i-tmhd)<sub>2</sub> обнаружены полосы, относящиеся к валентным колебаниям  $\nu(\text{N-H})$  при 3283 и 3355  $\text{cm}^{-1}$ , соответственно (приложение, табл. 5). В области частот 3050-2800  $\text{cm}^{-1}$  обнаружены валентные колебания  $\nu(\text{C-H})$ , которые интенсивнее всего проявляются в случае Co(i-tmhd)<sub>2</sub>, Ni(Mei-tmhd)<sub>2</sub> и Co(Mei-tmhd)<sub>2</sub>. Полосы в области 1585-1450  $\text{cm}^{-1}$  могут быть отнесены к  $\nu(\text{C=O} + \text{C-C} + \text{C=N})$ . Колебания  $\nu(\text{C-C}) + \delta(\text{CH}_3)$  в спектрах иминокетонатов металлов интенсивны и характеризуются узкими линиями в диапазоне 1390-1330  $\text{cm}^{-1}$ . В области 1200-800  $\text{cm}^{-1}$  наибольший вклад вносят деформационные колебания. Колебания  $\nu(\text{M-O})$  и  $\nu(\text{M-N})$  находятся в диапазоне 700-400  $\text{cm}^{-1}$ . Полученные данные хорошо соотносятся с данными ИК-спектроскопии для аналогичных хелатов Cu и Ni [77-79, 81-84].

Анализ масс-спектров иминокетонатов Ni(II) и Co(II), регистрируемых в интервалах температур 90-135°C, показал, что для всех исследуемых соединений наблюдаются пики молекулярных ионов (приложение табл. 7). Наиболее интенсивными пиками ионов в масс-спектрах Co(i-acac)<sub>2</sub> и Co(i-tmhd)<sub>2</sub> являются:  $[\text{ML}_2]^+$ ,  $[\text{ML}]^+$   $[\text{HL}]^+$ , в масс-спектрах Co(Mei-acac)<sub>2</sub>, Co(Mei-tmhd)<sub>2</sub> и Ni(Mei-tmhd)<sub>2</sub> –  $[\text{ML}_2]^+$ ,  $[\text{ML}_2\text{-CH}_3]^+$ ,  $[\text{ML}]^+$ ,  $[\text{ML-H}]^+$ ,  $[\text{HL}]^+$  и  $[\text{HL-CH}_3]^+$  (L – лиганд).

#### 4.1.3. Хелаты Ni(II) и Co(II) с основанием Шиффа

В рамках «Подход 2», нами были предприняты попытки получить Ni(dmpda(acac)<sub>2</sub>) и Co(dmpda(acac)<sub>2</sub>) по методике, ранее использованной для синтеза Ni(en(acac)<sub>2</sub>) [90]. При

этом выход  $\text{Ni}(\text{dmpda}(\text{асас})_2)$  составил  $< 10 \%$ , а  $\text{Co}(\text{dmpda}(\text{асас})_2)$  не удалось получить. В этой связи нами разработана методика целевых продуктов (рис. 32) включающая в себя следующие стадии: синтез исходных реагентов, получение их натриевых солей лигандов и синтез хелатов металлов по реакциям обмена.

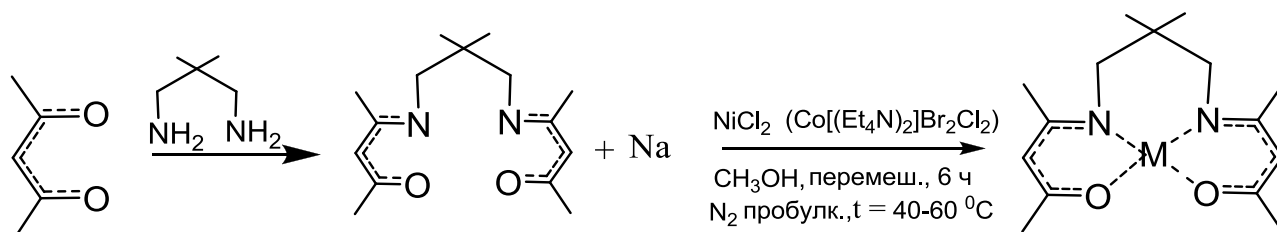


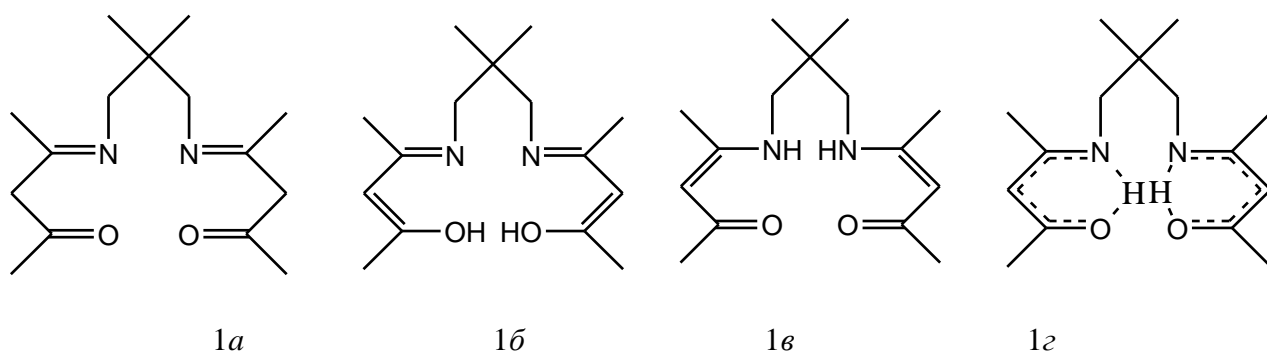
Рис.32. Схема синтеза хелатов Ni(II) и Co(II) с основанием Шиффа

При оптимизации методики получения  $\text{M}(\text{dmpda}(\text{асас})_2)$  варьировались следующие параметры: растворитель, исходная соль металла, время реакции и способ подачи инертного газа в систему. Подобраны экспериментальные условия и впервые с выходами 60% и 40% получены  $\text{Ni}(\text{dmpda}(\text{асас})_2)$  и  $\text{Co}(\text{dmpda}(\text{асас})_2)$  (табл. 17, рис 32), соответственно. Комплекс  $\text{Ni}(\text{dmpda}(\text{асас})_2)$  устойчив при хранении на воздухе и хорошо растворим в толуоле и хлороформе. Хелат  $\text{Co}(\text{dmpda}(\text{асас})_2)$  на воздухе неустойчив, его необходимо хранить в запаянной ампуле.

ИК-спектры  $\text{Ni}(\text{dmpda}(\text{асас})_2)$  и  $\text{Co}(\text{dmpda}(\text{асас})_2)$  схожи между собой (приложение, табл. 5). Для  $\text{Ni}(\text{dmpda}(\text{асас})_2)$  проведено полное соотнесение частот колебаний (приложение, табл. 6) [204]. В области частот  $3080\text{-}2800 \text{ см}^{-1}$  обнаружены валентные колебания  $\nu(\text{C-H})$ . Интенсивные колебания в области  $1590\text{-}1580 \text{ см}^{-1}$  и  $1520\text{-}1500 \text{ см}^{-1}$  могут быть отнесены к  $\nu(\text{C=O})$  и  $\nu(\text{C=C})$ , соответственно. Колебания  $\nu(\text{C-C}) + \delta(\text{CH}_3)$  в ИК-спектрах хелатов металлов характеризуются узкими интенсивными линиями в диапазоне  $1340\text{-}1320 \text{ см}^{-1}$ . В интервале  $1300\text{-}1200 \text{ см}^{-1}$  проявляются валентные колебания  $\nu(\text{C-N})$ . В области  $1000\text{-}400 \text{ см}^{-1}$  наибольший вклад вносят деформационные колебания в сопряженных кольцах. Колебания  $\nu(\text{M-O})$  и  $\nu(\text{M-N})$  находятся в диапазоне  $670\text{-}400 \text{ см}^{-1}$ . Полученные для  $\text{Ni}(\text{dmpda}(\text{асас})_2)$  и  $\text{Co}(\text{dmpda}(\text{асас})_2)$  данные хорошо соотносятся с литературными для аналогичных комплексов Ni с основаниями Шиффа [207].

$\text{Ni}(\text{dmpda}(\text{асас})_2)$ , а также  $\text{dmpda}(\text{Насас})_2$  были исследованы методом  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии. В растворе соединение  $\text{dmpda}(\text{Насас})_2$  может существовать в виде трех таутомерных форм 1a – 1в (рис. 34). Зарегистрированные  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектры показывают, что таутомер 1a в исследованных растворах отсутствует. Расщепление сигналов протонов  $-\text{CH}_2-$ , связанных с группой  $-\text{NH}-$  в дублет с  $^3J_{\text{H-H}}=6 \text{ Гц}$  свидетельствует в пользу существования  $\text{dmpda}(\text{Насас})_2$  в растворе в форме таутомера 1в. Этот вывод подтверждается сопоставлением хим. сдвигов измеренных в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$

и  $^{13}\text{C}$  и рассчитанных с помощью программы Chem Draw Ultra 8.0. Однако, сдвиг сигнала протона  $-\text{NH}-$  слабое поле дает основание предполагать наличие внутримолекулярных водородных связей  $=\text{N}\dots\text{H}\dots\text{O}=\text{}$ , и образование псевдо-ароматической структуры – типа  $1z$  (приложение табл. 8). Существование таутомерных форм в растворах наблюдается также в случае иминокетонов [77].



*Рис.33.* Таутомерные формы  $\text{dmpda}(\text{асас})_2$

Образование  $\text{Ni}(\text{dmpda}(\text{асас})_2)$  подтверждается исчезновением в спектре сигнала имидного протона. Соответственно пропадает расщепление в дублет сигналов групп  $-\text{CH}_2\text{N}=\text{}$ . Изменяется и спектр  $^{13}\text{СЯМР}$ , на 20 м.д. в сильное поле смещается сигнал карбонильного углерода (приложение, табл. 8).

В масс-спектре  $\text{Ni}(\text{dmpda}(\text{асас})_2)$  наблюдается пик молекулярного иона  $m/z = 322.0$  (100%) (в приложение табл. 7). Зарегистрированы интенсивные металлсодержащие ионы:  $[\text{Mpdal}]^+$ ,  $[\text{ML}]^+$ . (L – лиганд):  $[\text{NiL} - \text{C}_6\text{H}_9\text{NO}]^+$ ,  $[\text{NiL} - \text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}]^+$  и  $[\text{NiL} - \text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{NO}]^+$ .

#### 4.1.4. Диминаты Ni(II) и Co(II)

В рамках «Подхода 2» модифицирована методика синтеза  $\text{Co}(\text{Meii-асас})_2$  и  $\text{Ni}(\text{ii-асас})_2$  (рис. 34). Использование газообразных аминов, вместо их спиртовых растворов, позволяет создать избыток реагента без разбавления реакционной системы и приводит к увеличению выхода  $\text{Ni}(\text{ii-асас})_2$  и  $\text{Co}(\text{Meii-асас})_2$  до 65% (рис. 34), тогда как по методике [118] указанные соединения получены с выходами 30-40%. В качестве метода очистки конечных продуктов вместо перекристаллизации [118] использовали метод вакуумной сублимации. Выходы соединений после очистки составили 55% –  $\text{Co}(\text{Meii-асас})_2$  и 65% –  $\text{Ni}(\text{ii-асас})_2$  [208]. Полученные комплексы Ni(II) и Co(II) на воздухе медленно разлагаются, их необходимо хранить в запаянных ампулах.

Для  $\text{Co}(\text{Meii-асас})_2$  был записан ИК-спектр. Обнаружено, что валентные колебания, относящиеся к  $\nu(\text{N}-\text{H})$ , в области  $3300\text{-}3100\text{ см}^{-1}$  отсутствуют, а полоса при  $3070\text{ см}^{-1}$  а полоса при  $3070\text{ см}^{-1}$  относится к валентному колебанию  $\nu(\text{C}-\text{H})$  и проявляется также в

спектрах других β-дикетонатных производных Co(II) [77-78, 204]. Полосы в области 1650-1550 см<sup>-1</sup>, относящиеся преимущественно к колебаниям ν(C=O), отсутствуют. Интенсивные полосы в области 1544-1000 см<sup>-1</sup> вероятнее всего относятся к колебаниям ν(C=C) + ν(C=N) + δ(CH<sub>3</sub>). Полосы в интервале 445-406 см<sup>-1</sup>, присутствующие в спектрах иминокетонатов Co(II), не обнаружены в спектре диимината Co(II), что указывает на отсутствие в Co(Meii-асас)<sub>2</sub> связей Co–O.

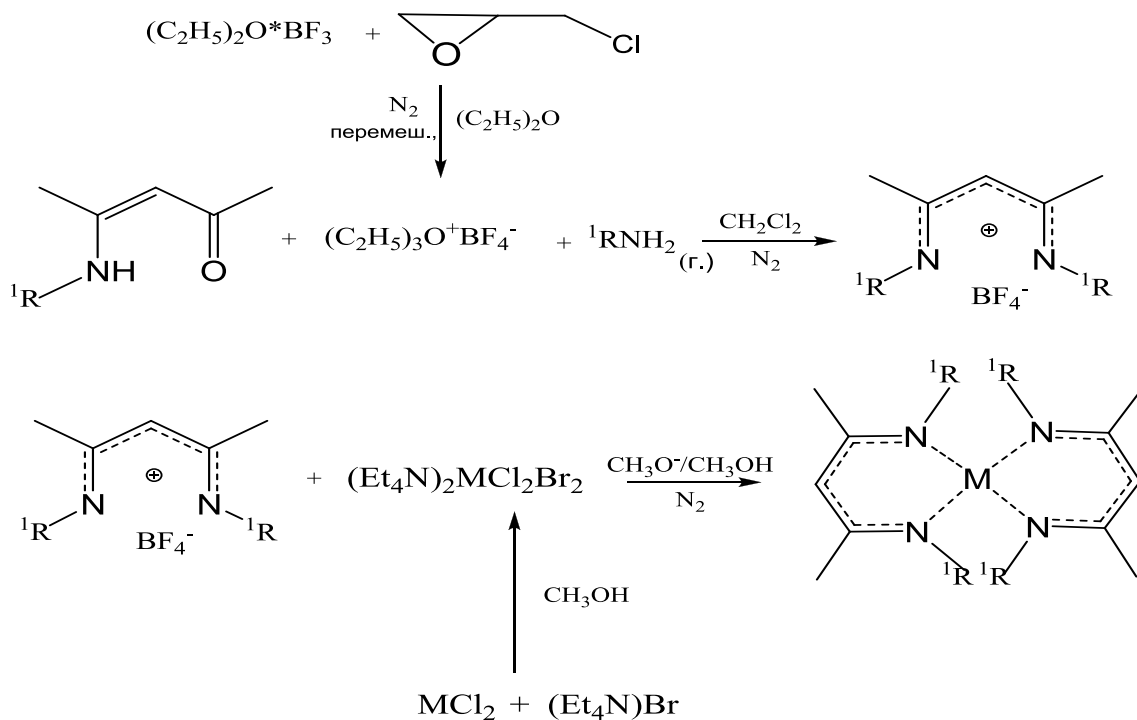


Рис. 34. Схема синтеза дииминатов Ni(II) и Co(II)

В масс-спектрах спектрах обоих соединений наблюдаются пики ионов, соответствующие молекулярным формам  $[ML_2]^+$  (L – лиганд) при  $m/z = 252.0$  (100%) для Ni(ii-асас)<sub>2</sub> и  $309.1$  (100%) для Co(Meii-асас)<sub>2</sub>.

Наиболее интенсивными ионами в масс-спектре Co(Meii-асас)<sub>2</sub> являются:  $[CoL_2]^+$ ,  $[CoL_2-CH_3]^+$ ,  $[CoL]^+$ ,  $[HL]^+$  и  $[L]^+$ , в масс-спектре Ni(ii-асас)<sub>2</sub> –  $[NiL_2]^+$ ,  $[NiL(C_3H_6N)]^+$ ,  $[HNiL]^+$ ,  $[NiL]^+$  и  $[Ni(L-NH_2)]^+$ .

Таким образом, получено и очищено методами сублимации и перекристаллизации 17 соединений Ni(II) и Co(II) из которых 13 были синтезированы впервые: 7 аддуктов Ni(pda)(L)<sub>2</sub> (L = асас<sup>-</sup>, tfас<sup>-</sup>, tmhd<sup>-</sup>, ptас<sup>-</sup>, hfас<sup>-</sup>) и Co(pda)(hfас)<sub>2</sub> и Co(pda)(tmhd)<sub>2</sub>; разнолигандный Ni(dmpda)(tmhd)(<sup>t</sup>BuCOO); 3 иминокетоната Co(i-tmhd)<sub>2</sub> и M(Mei-tmhd)<sub>2</sub>, и 2 соединения с основанием Шиффа M(dmpda(асас)<sub>2</sub>). Индивидуальность выделенных фаз подтверждена результатами элементного анализа, РСтА, ИК- и ЯМР-спектроскопии. По данным масс-спектрометрии, комплексы Ni(II) и Co(II) в газовой фазе являются мономерами.

## 4.2. Исследование кристаллических структур соединений Ni(II) и Co(II)

### 4.2.1 Аддукты β-дикетонатов Ni(II) и Co(II) с пропилендиамином

Исследуемые комплексы  $M(pda)(L)_2$  ( $M = Ni, Co$ ;  $L = hfac^-, tfac^-, ptac^-, tmhd^-, acac^-$ ) обладают молекулярной структурой. Координационное окружение металла представляет собой искаженный октаэдр, состоящий из 4 атомов кислорода двух β-дикетонатных лигандов и 2 атомов азота пропилендиамина. Атомы металлов координируют лиганды бидентатным способом, образуя шестичленные металлоциклы. Структуры большинства из полученных соединений Ni(II) и Co(II) принадлежат к триклинной сингонии (приложение, табл. 1). Сокристаллизация  $Ni(pda)(ptac)_2$  с молекулой растворителя приводит к повышению симметрии (моноклинная сингония). Подробное описание структур комплексов Ni(II) и Co(II) приведено в приложении.

Длины связей M–O и M–N лежат в интервалах 2.028(2)-2.108(1) и 2.064(1)-2.182(1) Å, соответственно, величины хелатных углов близки к 90°, их отклонение не превышает 3°. Следует отметить, что связи <M–N> в исследуемых соединениях удлинены по сравнению с расстояниями <M–O>, что является характерным для многих аддуктов β-дикетонатов Ni(II) и Co(II) с диаминами [101, 103, 105, 107]. В структурах хелатов  $Ni(pda)(L)_2$  в зависимости от терминальных заместителей наблюдается уменьшение длин связей Ni–O (<Ni–O> 2.063(1) > 2.061(2) > 2.056(1) > 2.052(3) > 2.038(1) Å) в ряду  $L = hfac^- > tfac^- > ptac^- > acac^- > tmhd^-$  и длин связей Ni–N (<Ni–N> 2.102(1) > 2.096(2) > 2.085(1) > 2.073(1) > 2.067(1) Å) в ряду  $L = tmhd^- > acac^- > tfac^- > hfac^- > ptac^-$  [202-204]. Аналогичная тенденция также наблюдается в случае аддуктов кобальта: расстояния <Co–O> и <Co–N> составляют <2.094(3)> и <2.062(5)> Å для  $Co(pda)(hfac)_2$ , для  $Co(pda)(tmhd)_2$  – <2.129(4)> и <2.160(3)> Å. Отмечено, что хелатные связи удлиняются при переходе от атома Ni к Co.

Молекулы комплексов  $M(pda)(L)_2$  в кристаллах упаковываются сходным образом, образуя псевдо-димеры, построенные за счет слабых межмолекулярных взаимодействий N–H...O (рис. 35а, б, в), длины связей которых лежат в интервале 3.010-3.400 Å. Отмечено, что введение CF<sub>3</sub>-групп в лиганды сопровождается удлинением межмолекулярных расстояний на ~0.1 Å. Отсутствие в β-дикетонатных лигандах терминальных CF<sub>3</sub>- или 'Bu- заместителей приводит к изменению типа упаковки молекул с псевдо-димерного на цепочечный (рис. 35г).

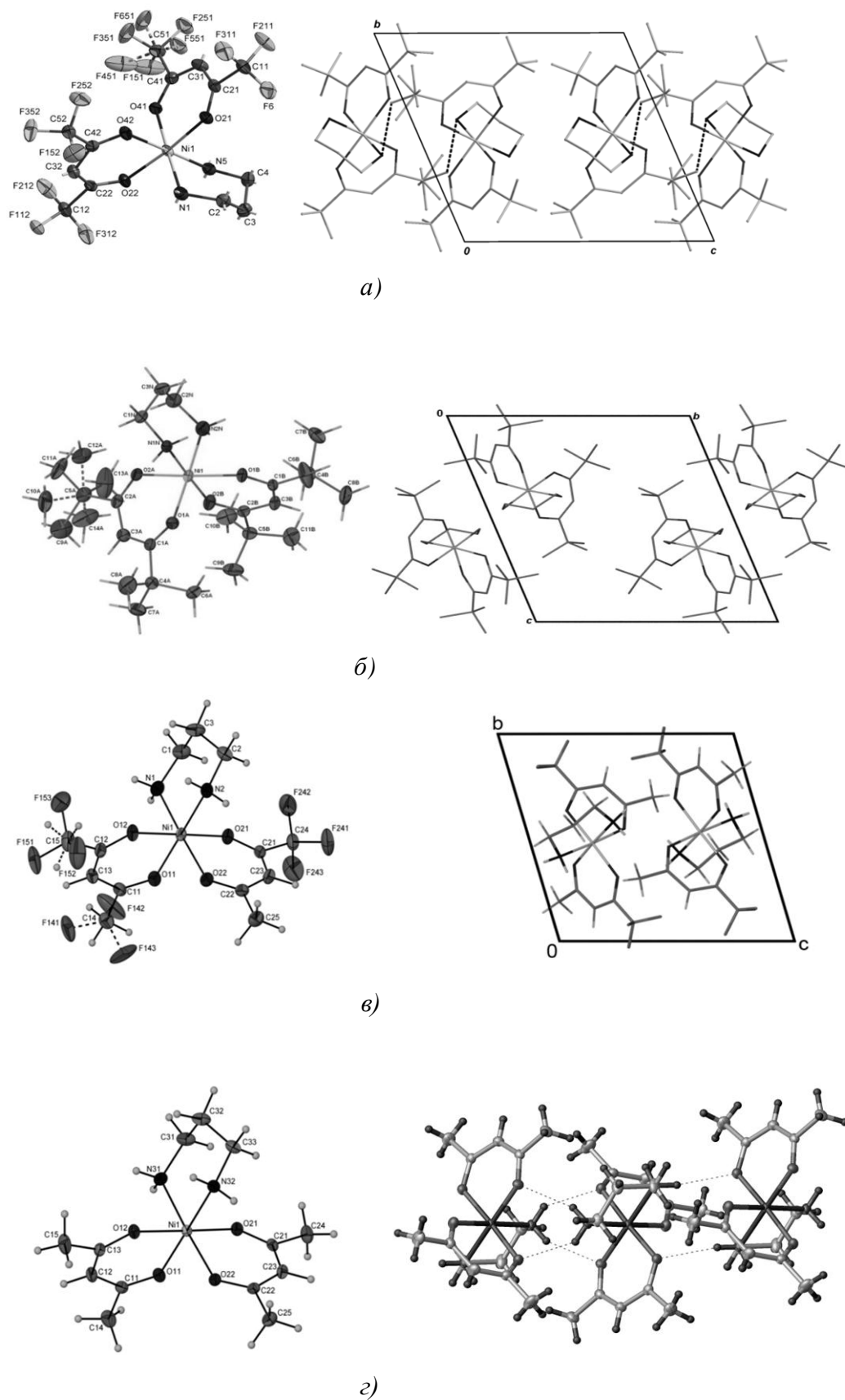


Рис.35. Молекулярные структуры и упаковки молекул в кристаллах:  
 $\text{Ni(pda)(hfac)}_2$  (a),  $\text{Ni(pda)(tmhd)}_2$  (б),  $\text{Ni(pda)(tfac)}_2$  (в) и  $\text{Ni(pda)(acac)}_2$  (г)



Ряд кристаллохимических характеристик для иминокетонатов и дииминатов Co, Ni и Cu

Комплекс	Co	Ni	Cu
M(i-acac) <sub>2</sub>	<b>Ccca, V = 288Å<sup>3</sup></b> <b>&lt;Co–O&gt; 1.860(3)Å</b> <b>&lt;Co–N&gt; 1.860(3)Å</b> <b>&lt;O–Co–N&gt; 90.2°</b>	Ccca, V = 284Å <sup>3</sup> <Ni–O> 1.839(3)Å <Ni–N> 1.853(4)Å <O–Ni–N> 93.1° [209]	Ccca, V = 293Å <sup>3</sup> <Cu–O> 1.919(4)Å <Cu–N> 1.898(7)Å <O–Cu–N> 92.8° [209]
M(Mei-acac) <sub>2</sub>	<b>C2/c, V = 343Å<sup>3</sup></b> <b>&lt;Co–O&gt; 1.927 (2)Å</b> <b>&lt;Co–N&gt; 1.965(1)Å</b> <b>&lt;O–Co–N&gt; 96.4°</b>	Pbca, V = 318Å <sup>3</sup> <Ni–O> 1.839(9) Å <Ni–N> 1.926(1) Å <O–Ni–N> 92.5 [79]	<b>P<math>\bar{1}</math>, V = 345Å<sup>3</sup></b> <Cu–O> 1.914(4)Å <Cu–N> 1.949(4)Å <O–Cu–N> 94.5 ° [210]
M(i-tmhd) <sub>2</sub>	<b>P2<sub>1</sub>/n, V = 630Å<sup>3</sup></b> <b>&lt;Co–O&gt; 1.836(1)Å</b> <b>&lt;Co–N&gt; 1.864(3)Å</b> <b>&lt;O–Co–N&gt; 90.2°</b>	P2 <sub>1</sub> /n, V = 612Å <sup>3</sup> <Ni–O> 1.834(3)Å <Ni–N> 1.848(3)Å <O–Ni–N> 94.2° [77, 81]	P2 <sub>1</sub> /n, V = 613Å <sup>3</sup> <Cu–O> 1.907(1)Å <Cu–N> 1.910(1)Å <O–Cu–N> 91.8° [77,81]
M(Mei-tmhd) <sub>2</sub>	<b>P<math>\bar{1}</math>, V = 620Å<sup>3</sup></b> <b>&lt;Co–O&gt; 1.919(3)Å</b> <b>&lt;Co–N&gt; 1.979(2)Å</b> <b>&lt;O–Co–N&gt; 97.3°</b>	<b>P2<sub>1</sub>/c, V = 667Å<sup>3</sup></b> <b>&lt;Ni–O&gt; 1.839(3)Å</b> <b>&lt;Ni–N&gt; 1.916(3)Å</b> <b>&lt;O–Ni–N&gt; 90.3° [211]</b>	P2 <sub>1</sub> /c V = 661Å <sup>3</sup> <Cu–O> 1.897(2)Å <Cu–N> 1.974(3)Å <O–Cu–N> 91.0° [211]
M(ii-acac) <sub>2</sub>	-	<b>P2<sub>1</sub>/c, V = 288Å<sup>3</sup></b> <b>&lt;Ni–N&gt; 1.860(3)Å</b> <b>&lt;N–Ni–N&gt; 90.7° [208]</b>	-
M(Meii-acac) <sub>2</sub>	<b>Pbcn, V = 393Å<sup>3</sup></b> <b>&lt;Co–N&gt; 1.968(1)Å</b> <b>&lt;N–Co–N&gt; 95.8 °</b>	Pbcn, V = 385Å <sup>3</sup> <Ni–N> 1.950(3)Å <N–Ni–N> 93.7° [120]	<b>Pnc2, V = 392Å<sup>3</sup></b> <Cu–N> 1.953(3)Å <N–Cu–N> 94.7° [212]

*Исследуемые в данной работе соединения Ni(II) и Co(II) выделены жирным шрифтом*

$$\bullet V = V(\text{ячейки})/Z$$

1. Иминокетонаты металлов (Co(II), Ni(II), Cu(II)), в которых отсутствует заместитель при донорных атомах азота, обладают близкими кристаллохимическими характеристиками и типами упаковок молекул комплексов в кристаллах.
2. Введение Me-групп при донорных атомах азота в иминокетонатные и дииминатные лиганды сопровождается изменением сингонии, но не приводит к значительному увеличению объема ячейки. В структурах молекул M(Mei-acac)<sub>2</sub>, M(Mei-tmhd)<sub>2</sub> и

$M(\text{Mei-i-acac})_2$  атом  $\text{Co}$  обладает тетраэдрической геометрией хелатного узла, координационный узел атомов  $\text{Ni}$  и  $\text{Cu}$  имеет форму, промежуточную между квадратом и тетраэдром. В ряду  $M(\text{Mei-i-acac})_2$  ( $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ) обнаружено, что при переходе от  $\text{Co}$  к  $\text{Cu}$  наблюдается изменение типа упаковки молекул с островного на псевдо-слоистый. В ряду  $M(\text{Mei-acac})_2$  ( $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ), в зависимости от центрального атома, тип упаковки молекул в кристаллах меняется с островного ( $\text{Co}(\text{Mei-acac})_2$ ) на паркетный ( $\text{Ni}(\text{Mei-acac})_2$ ) или псевдо-димерный ( $\text{Cu}(\text{Mei-acac})_2$ ).

Иминокетонаты и дииминаты  $\text{Ni}(\text{II})$  и  $\text{Co}(\text{II})$  упаковываются, образуя псевдо-слои, в случае отсутствия заместителей при донорных атомах азота (рис. 37а, в) или по островному типу в случае метильных групп при донорных атомах азота (рис. 37б, г).

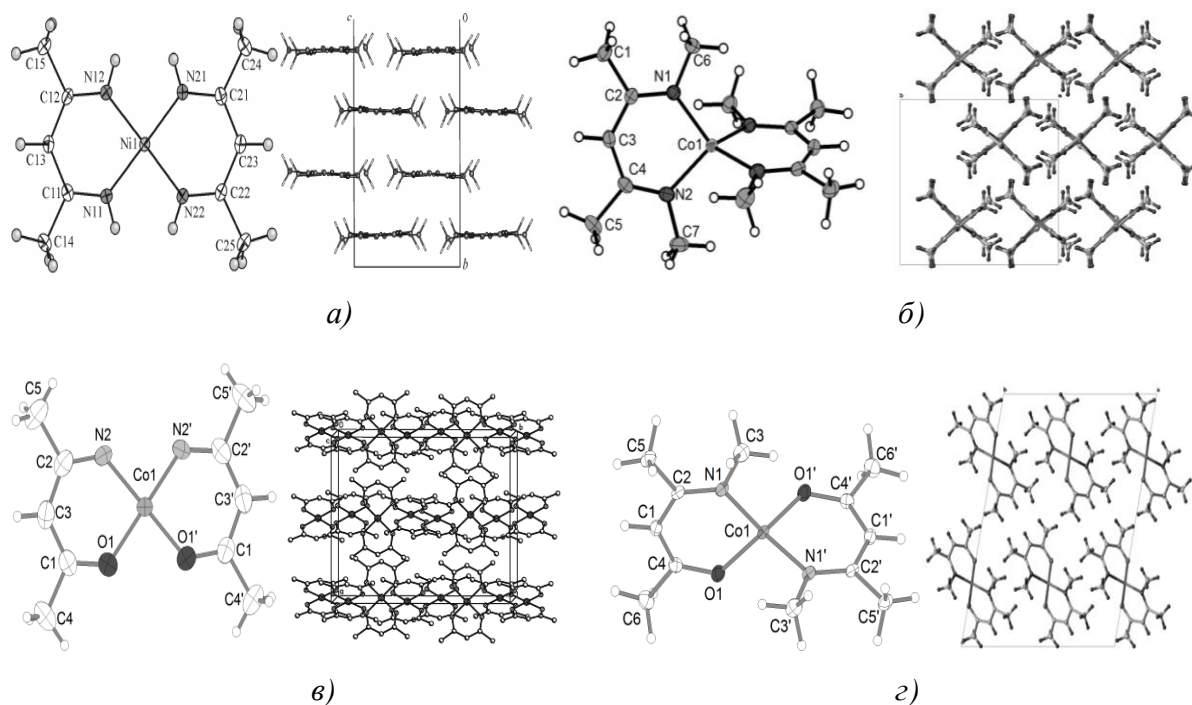


Рис.37. Молекулярные структуры и упаковки молекул в кристаллах:

$\text{Ni}(\text{ii-acac})_2$  (а),  $\text{Co}(\text{Mei-i-acac})_2$  (б),  $\text{Co}(\text{i-acac})_2$  (в) и  $\text{Co}(\text{Mei-acac})_2$  (г)

В структуре  $\text{Co}(\text{i-tmhd})_2$  обнаружены агостические взаимодействия (со стороны  $^t\text{Bu}$ -группы),  $\text{C}-\text{H}\dots\text{Co}$  длины связей которых составляют  $\sim 2.582-2.914\text{\AA}$ . Схожий тип межмолекулярных связей обнаружен в структуре  $\text{Pd}(\text{i-tmhd})_2$  ( $2.88\text{\AA}$ ) [81] и  $\text{Cu}(\text{Mei-acac})_2$  ( $3.11\text{\AA}$ ) [210]. По-видимому, присутствие в структурах соединений агостических межмолекулярных связей обуславливает паркетный тип упаковки (рис. 38).

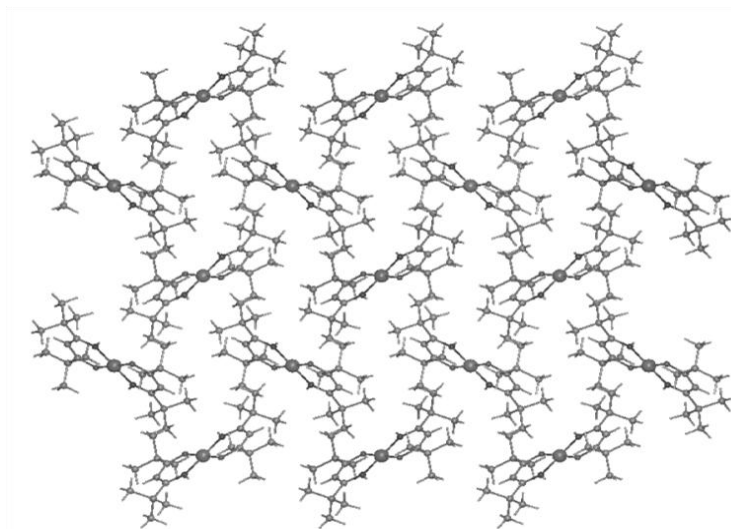


Рис.38. Упаковка молекул  $\text{Co}(i\text{-tmhd})_2$  в кристалле

#### 4.2.2. Хелаты Ni(II) и Co(II) с основанием Шиффа

Исследуемые комплексы обладают молекулярной структурой и состоят из молекул типа  $\text{M}(\text{dmpda}(\text{acac})_2)$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ ). Полученные соединения кристаллизуются в моноклинной  $\text{Ni}(\text{dmpda}(\text{acac})_2)$  или в орторомбической  $\text{Co}(\text{dmpda}(\text{acac})_2)$  сингонии. Первую координационную сферу металла входят атом металла и тетрадентатный лиганд  $(\text{dmpda}(\text{acac})_2)^{2-}$ .

В ряду соединений  $\text{M}(\text{dmpda}(\text{acac})_2)$ , где  $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$  [204] и  $\text{Cu}$ , длины связей  $\text{M}-\text{O}$  и  $\text{M}-\text{N}$  увеличиваются в ряду  $\text{Ni} < \text{Cu} < \text{Co}$ . Сравнение структурных характеристик  $\text{M}(\text{dmpda}(\text{acac})_2)$  с литературными данными  $\text{M}(\text{en}(\beta\text{-дикетонат})_2)$  [213-215] показало, что введение разветвленного дииминного фрагмента  $\text{dmpda}$  приводит к искажению координационного полиэдра (для  $\text{Ni}$  – плоский квадрат, для  $\text{Co}$  – тетраэдр). Величины углов между плоскостями  $\text{N}-\text{M}-\text{N}$  и  $\text{O}-\text{M}-\text{O}$  составляют  $15^\circ$  и  $66^\circ$  для хелатов  $\text{Ni}(\text{II})$  и  $\text{Co}(\text{II})$ , соответственно. Согласно литературным данным, величины аналогичных углов составляют  $1^\circ$ ,  $2^\circ$  и  $3^\circ$  для  $\text{Ni}(\text{en}(\text{acac})_2)$  [213],  $\text{Ni}(\text{en}(\text{tfac})_2)$  [214] и  $\text{Co}(\text{en}(\text{acac})_2)$  [215], соответственно. Подробное описание структур синтезированных  $\text{M}(\text{dmpda}(\text{acac})_2)$  приведено в приложении.

Молекулы  $\text{M}(\text{dmpda}(\text{acac})_2)$  упаковываются за счет агостических взаимодействий (со стороны  $\beta$ -дикетонатного фрагмента)  $\text{C}-\text{H}\dots\text{Ni}$   $\sim 2.951\text{-}3.101\text{\AA}$ , образуя псевдо-слои (рис. 39a). Сравнение структурных параметров хелатов  $\text{Ni}(\text{II})$  с основаниями Шиффа показало, что введение разветвленного дииминного фрагмента приводит к изменению типа упаковок с паркетного в случае  $\text{Ni}(\text{en}(\text{acac})_2)$  [213] и  $\text{Ni}(\text{en}(\text{tfac})_2)$  [214] на цепочечный тип –  $\text{Ni}(\text{dmpda}(\text{acac})_2)$  [204]. Искажение геометрии хелатного узла атома  $\text{Co}$  препятствует

образованию агостических межмолекулярных связей в структуре  $\text{Co}(\text{dmpda}(\text{acac})_2)$ , тип упаковки молекул комплекса в кристаллах аналогичен  $\text{Co}(\text{en}(\text{acac})_2)$  [215] (рис. 39б).

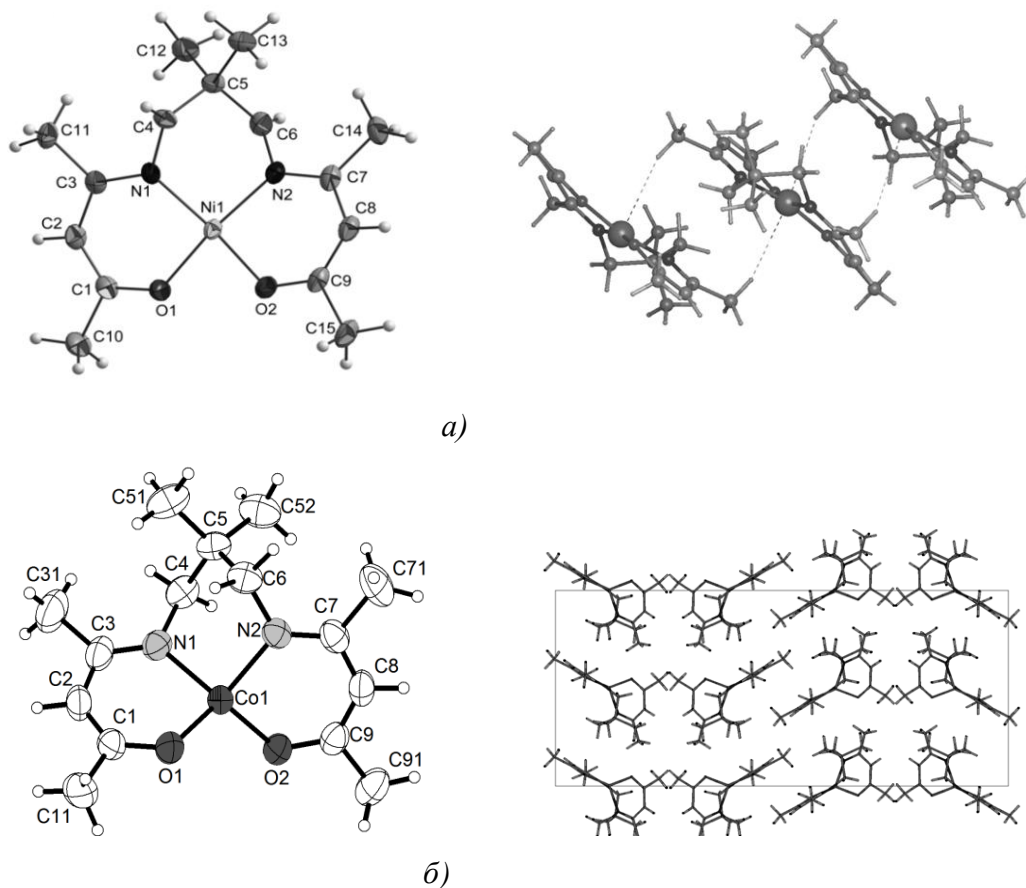


Рис.39. Молекулярные структуры и упаковки молекул  $\text{Ni}(\text{dmpda}(\text{acac})_2)$  (а) и  $\text{Co}(\text{dmpda}(\text{acac})_2)$  (б) в кристалле

Таким образом, методом РСтА определены кристаллохимические характеристики 17 хелатов Ni(II) и Co(II). Установлено, что все соединения имеют молекулярную структуру. Опираясь на результаты РСтА, показано, что основное влияние на структурные характеристики оказывают типы терминальных заместителей и групп при донорных атомах азота в лигандах. В зависимости от лигандного окружения молекулы комплексов Ni(II) и Co(II) упаковываются по островному ( $\text{Co}(\text{Meii-acac})_2$ ,  $\text{Co}(\text{Mei-acac})_2$ ,  $\text{Co}(\text{Mei-tmhd})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{Mei-tmhd})_2$ ), псевдо-димерному ( $\text{Ni}(\text{pda})(\text{L})_2$  ( $\text{L} = \text{hfac}^-$ ,  $\text{tfac}^-$ ,  $\text{ptac}^-$ ,  $\text{tmhd}^-$ ),  $\text{Ni}(\text{dmpda})(\text{tmhd})(^t\text{BuCOO})$ ,  $\text{Co}(\text{pda})(\text{hfac})_2$ ,  $\text{Co}(\text{pda})(\text{tmhd})_2$ ), паркетному ( $\text{Co}(\text{dmpda}(\text{acac})_2)$ ,  $\text{Co}(\text{i-tmhd})_2$ ), цепочечному ( $\text{Ni}(\text{pda})(\text{acac})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{dmpda}(\text{acac})_2)$ ) и псевдо-слоистому ( $\text{Ni}(\text{i-acac})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{ii-acac})_2$ ) типу.

### 4.3. Термические свойства комплексов Ni(II) и Co(II) в конденсированной фазе

Все полученные соединения (за исключением Ni(ii-acac)<sub>2</sub>) исследованы методом термогравиметрии. Проведен сравнительный (качественный) анализ их летучести. Методом дифференциального термического анализа для ряда хелатов Ni(II) и Co(II) определены температуры плавления. Температуры разложения соединений зафиксировать не удалось ввиду их полной сублимации или испарения в процессе эксперимента.

#### 4.3.1 Аддукты β-дикетонатов Ni(II) и Co(II) с пропилендиамином

На рис. 40. представлены кривые ТГ аддуктов β-дикетонатов Ni(II) и Co(II) с пропилендиамином при нагревании в токе гелия со скоростью 10°C/мин.

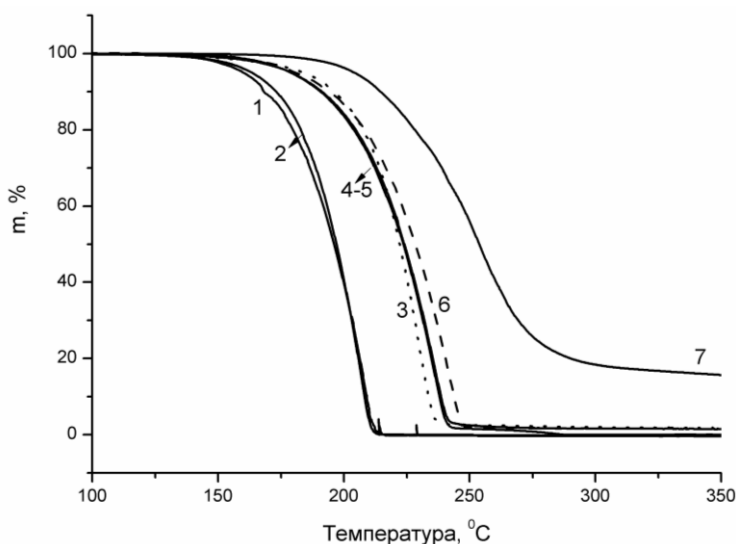


Рис. 40. Кривые ТГ в токе He для комплексов: **1** – Co(pda)(hfac)<sub>2</sub>, **2** – Ni(pda)(hfac)<sub>2</sub>, **3** – Co(pda)(tmhd)<sub>2</sub> (точки), **4** – Ni(pda)(tmhd)<sub>2</sub>, **5** – Ni(pda)(ptac)<sub>2</sub>, **6** – Ni(pda)(tfac)<sub>2</sub> (пункт.), **7** – Ni(pda)(acac)<sub>2</sub>

Показано, что большинство из соединений в условиях проведения эксперимента переходит в газовую фазу практически количественно (99%) [202-204, 206]. Комплекс **7** переходит в газовую фазу с частичным разложением (89%) [204].

Учитывая аналогичные условия проведения экспериментов, построен ряд летучести аддуктов β-дикетонатов переходных металлов (для 50% потери массы, Δt ± 5°C): Co(pda)(hfac)<sub>2</sub> (186°C) ~ Ni(pda)(hfac)<sub>2</sub> (187°C) > Co(pda)(tmhd)<sub>2</sub> (222°C) ~ Ni(pda)(tmhd)<sub>2</sub> (223°C) ~ Ni(pda)(ptac)<sub>2</sub> (223°C) > Ni(pda)(tfac)<sub>2</sub> (225°C) > Ni(pda)(acac)<sub>2</sub> (258°C) [202-204, 206].

Анализ результатов показал, что основное влияние на летучесть аддуктов Ni(II) и Co(II) оказывает тип заместителя в лигандах. Летучесть хелатов Ni(pda)(L)<sub>2</sub> увеличивается

при введении терминальных CF<sub>3</sub>- или <sup>t</sup>Bu-групп, понижается при введении Me-групп: (L = hfac<sup>-</sup> > tfac<sup>-</sup> ~ ptac<sup>-</sup> ~ tmhd<sup>-</sup> > acac<sup>-</sup>). Обнаружено, что Ni(pda)(acac)<sub>2</sub>, обладающий цепочечным типом упаковки, является наименее летучим в ряду аддуктов Ni(II).

Анализ кривых ТГ, полученных для аддуктов Co(pda)(tmhd)<sub>2</sub> и Co(pda)(hfac)<sub>2</sub> при уменьшении скорости нагрева до 5°C/мин, показал, что в исследуемом интервале температур (90–180°C) Co(pda)(tmhd)<sub>2</sub> устойчив, тогда как потеря массы для Co(pda)(hfac)<sub>2</sub> на первой ступени при t = 95°C составляет 14%, что соответствует отщеплению нейтрального лиганда, образовавшийся при этом Co(hfac)<sub>2</sub> переходит в газовую фазу с частичным разложением (потеря массы при t = 180°C составляет 90%) (рис. 41).

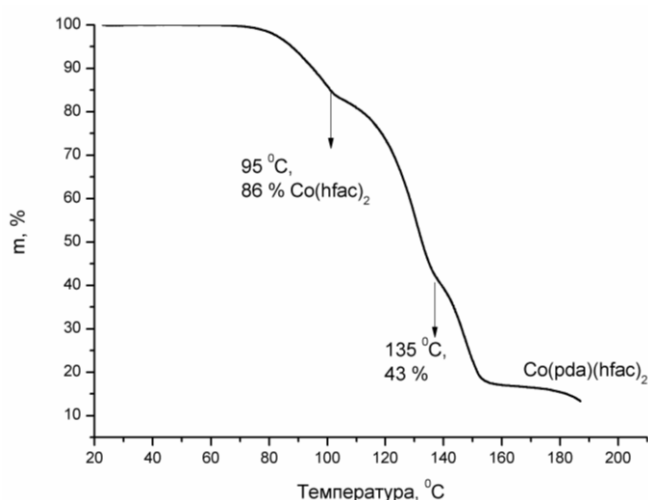


Рис. 41. Кривая ТГ в токе He для комплекса Co(pda)(hfac)<sub>2</sub>

Термодинамические величины процессов плавления и температуры плавления аддуктов Ni(II) и Co(II) с пропилендиамином приведены в табл. 24.

Таблица 24

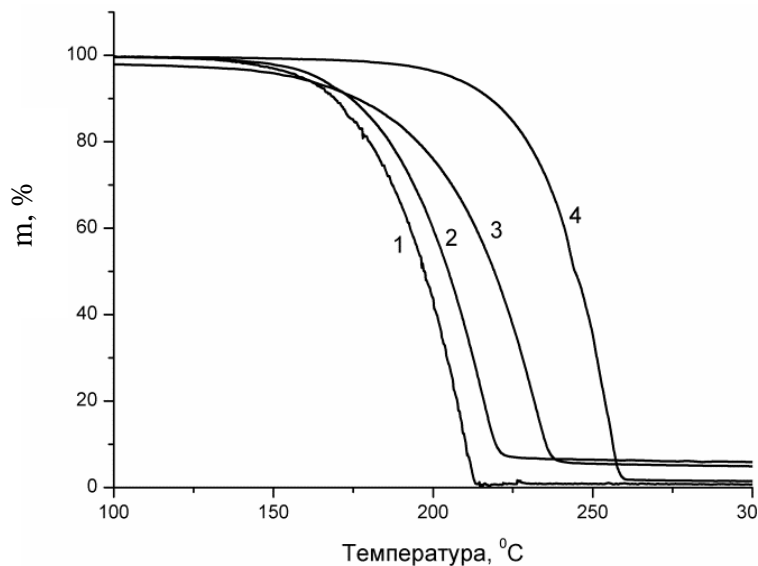
Термодинамические величины процессов плавления и температуры плавления аддуктов β-дикетонатов Ni(II) и Co(II) с пропилендиамином

Формула соединения	t <sub>пл</sub> , °C (столлик Кофлера)	t <sub>пл</sub> , °C (ДТА)	t <sub>пл</sub> , °C (ДСК)	Δ <sub>пл</sub> H, (кДж/моль)	Δ <sub>пл</sub> S°, (Дж/моль)
Ni(pda)(hfac) <sub>2</sub>	179-181	178	183.5±0.5	29.9±1.5	65.6 ±1.7
Ni(pda)(tfac) <sub>2</sub> *	205-207	206	-	-	-
Ni(pda)(ptac) <sub>2</sub>	144-146	144	145.8±0.5	47.1 ± 0.9	112.4±1.0
Ni(pda)(tmhd) <sub>2</sub>	157-158	157	158.2±0.5	33.9±1.3	78.7±1.5
Ni(pda)(acac) <sub>2</sub> *	208-211	210	-	-	-
Co(pda)(hfac) <sub>2</sub>	148-150	-	-	-	-
Co(pda)(tmhd) <sub>2</sub>	147-150	148	149.0±0.5	27.5±1.0	65.1±1.2

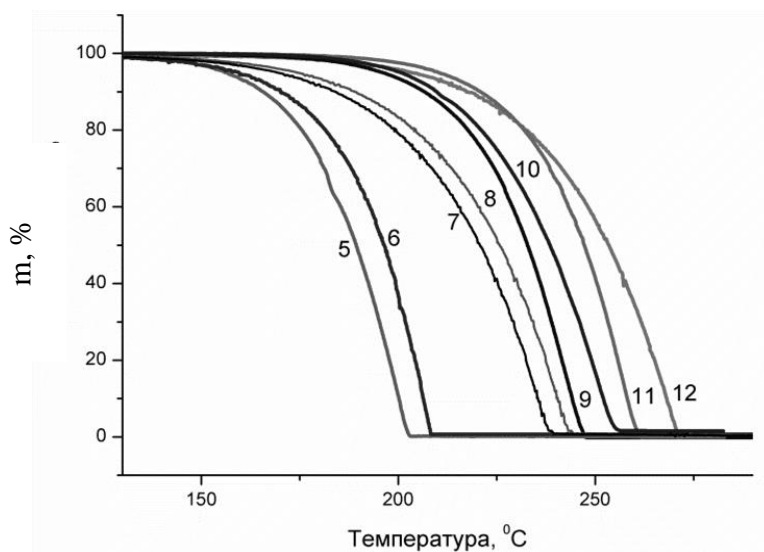
\*Плавление с разложением

### 4.3.2. Иминокетонаты Ni(II) и Co(II)

Для ряда иминокетонатов Ni(II) [216] и Co(II) [206] получены кривые ТГ (рис. 42а, б) в токе гелия при нагревании со скоростью 10°C/мин. Установлено, что большинство из соединений Ni(II) в условиях термогравиметрического эксперимента переходит в газовую фазу практически количественно (99%). Иминокетонаты Co(II) **2** и **3** (рис. 42а) переходят в газовую фазу с частичным разложением (91 и 92%, соответственно).



а)



б)

Рис. 42. Кривые ТГ в токе He для а) комплексов Co(II):

**1** – Co(Mei-acac)<sub>2</sub>, **2** – Co(i-acac)<sub>2</sub>, **3** – Co(Mei-tmhd)<sub>2</sub>, **4** – Co(i-tmhd)<sub>2</sub>;

б) комплексов Ni(II): **5** – Ni(i-tfac)<sub>2</sub>, **6** – Ni(i-ptac)<sub>2</sub>, **7** – Ni(Mei-acac)<sub>2</sub>, **8** – Ni(Mei-tmhd)<sub>2</sub>,

**9** – Ni(i-acac)<sub>2</sub>, **10** – Ni(i-zis<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, **11** – Ni(i-tmhd)<sub>2</sub>, **12** – Ni(i-zis<sup>2</sup>)<sub>2</sub> (см. табл. 5)

Для иминокетонатов Ni(II) и Co(II), совместно с литературными данными, учитывая аналогичные условия проведения экспериментов, построен качественный ряд летучести (для 50% потери массы  $\Delta t \pm 5$  °C): Ni(i-tfac)<sub>2</sub> (184°C) ~ Ni(i-ptac)<sub>2</sub> (185°C) ~ Co(Mei-acac)<sub>2</sub> (187°C) > Co(i-acac)<sub>2</sub> (210°C) ~ Ni(Mei-acac)<sub>2</sub> (212°C) > Co(Mei-tmhd)<sub>2</sub> (223°C) ~ Ni(Mei-tmhd)<sub>2</sub> (224°C) > Ni(i-acac)<sub>2</sub> (232°C) > Ni(i-zis<sup>1</sup>)<sub>2</sub> (238°C) > Ni(i-tmhd)<sub>2</sub> (247°C) ~ Co(i-tmhd)<sub>2</sub> (247°C) > Ni(i-zis<sup>2</sup>)<sub>2</sub> (253°C) [79, 80, 206, 216]. Представленный ряд позволяет сделать следующие выводы:

1. В ряду иминокетонатов Ni(II) введение CF<sub>3</sub>-заместителей приводит к увеличению летучести соединений **5**, **6** и **10**, что согласуется с данными [80]. Для соединений **4**, **11** и **12** отмечено понижение летучести при введении объемных <sup>t</sup>Bu- и <sup>i</sup>Pr-заместителей.

2. Обнаружено, что введение метильных групп при донорных атомах азота приводит к повышению летучести: среди соединений - аналогов Ni(II) и Co(II) наиболее ярко этот эффект проявляется на примере M(i-tmhd)<sub>2</sub> и M(Mei-tmhd)<sub>2</sub> (**3**, **4**, **8** и **11**).

3. Хелаты Co(II) **1**, **2** обладают большей летучестью по сравнению с их Ni(II) аналогами **7**, **8**.

Термодинамические величины процессов плавления и температуры плавления иминокетонатов Ni(II) и Co(II) приведены в табл. 25.

Таблица 25

Термодинамические величины процессов плавления и температуры плавления  
иминокетонатов Ni(II) и Co(II)

Формула соединения	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$ (ДТА)	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$ (ДСК)	$\Delta_{пл}H,$ (кДж/моль)	$\Delta_{пл}S^\circ,$ (Дж/моль)
Co(Mei-acac) <sub>2</sub>	174-176	173	175.1±0.5	23.5±1.0	52.4±2.5
Co(i-acac) <sub>2</sub>	170-172	171	172.5±0.5	39.0±1.3	87.5±1.5
Co(Mei-tmhd) <sub>2</sub>	146-148	146	148.5±0.5	26.0±1.0	61.8±1.0
Co(i-tmhd) <sub>2</sub>	229-233	227	232.2±0.5	46.8±0.9	92.7±1.8
Ni(Mei-tmhd) <sub>2</sub>	168-170	168	170.2±0.5	24.8±1.9	56.0±2.1

### 4.3.3. Хелаты Ni(II) и Co(II) с основанием Шиффа

Для комплексов M(dmpda(acac)<sub>2</sub>) (M = Co, Ni [204]) и Ni(en(acac)<sub>2</sub>)·H<sub>2</sub>O (см. табл 7) получены кривые ТГ (рис. 43) при нагревании в токе гелия со скоростью нагрева 10°C/мин.

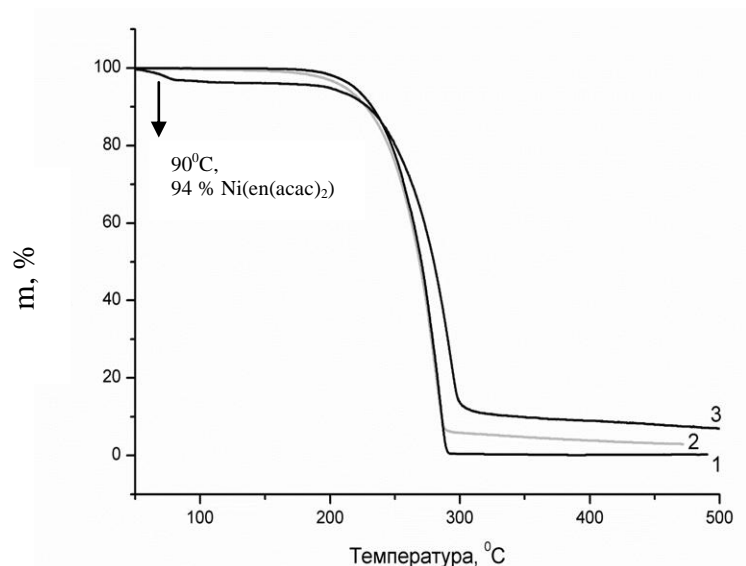


Рис. 43. Кривые ТГ в токе He для комплексов: **1** –  $\text{Co(dmpda(acac)}_2)$ ,  
**2** –  $\text{Ni(dmpda(acac)}_2)$ , **3** –  $\text{Ni(en(acac)}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$

Установлено, что хелаты **1** и **2** в условиях термогравиметрического эксперимента переходят в газовую фазу практически количественно (97 и 95%), тогда как **3** после обезвоживания на первой ступени при  $t = 90^\circ\text{C}$  (потеря массы составляет 6%, что соответствует отщеплению воды), переходит в газовую фазу с частичным разложением (90%).

Построен ряд летучести для 50% потери массы:  $\text{Co(dmpda(acac)}_2) \sim \text{Ni(dmpda(acac)}_2) (273^\circ\text{C}) > \text{Ni(en(acac)}_2) (286^\circ\text{C})$ . Показано, что введение при донорных атомах азота заместителей с разветвленными группами приводит к повышению летучести соединений. Температуры плавления  $\text{Ni(dmpda(acac)}_2)$  и  $\text{Co(dmpda(acac)}_2)$  по данным ДТА составляют 166 и  $151^\circ\text{C}$ , соответственно, и согласуются с температурами плавления, измеренными на столике Кофлера ( $165\text{--}167^\circ\text{C}$  и  $148\text{--}152^\circ\text{C}$ , соответственно).

#### 4.3.4. Дииминат Co(II)

По данным ТГ установлено, что  $\text{Co(Meii-acac)}_2$  в условиях проведения эксперимента переходит в газовую фазу с частичным разложением (89%). Согласно данным [123] его аналог  $\text{Ni(Meii-acac)}_2$  является более летучим: при 50% потере массы  $\text{Ni(Meii-acac)}_2 (196^\circ\text{C}) > \text{Co(Meii-acac)}_2 (204^\circ\text{C})$ . Температура плавления  $\text{Co(Meii-acac)}_2$  по данным ДТА составляет  $164\text{--}165^\circ\text{C}$  и согласуется с температурой, определенной в работе [118].



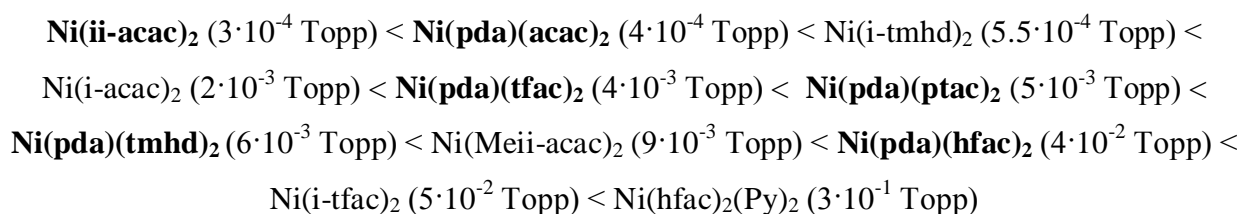
## Термодинамические параметры процессов парообразования комплексов Ni(II) и Co(II)

Комплекс	Процесс	Метод	$\ln(p, \text{атм}) = A - B/(T, \text{К})$		$\Delta H_{T^*}$ кДж/моль	$\Delta S_{T^*}^\circ$ Дж/моль×К	Интервал $T, \text{К}$
			A	B			
Ni(pda)(hfac) <sub>2</sub>	Субл.	К	27.99	14508	120.6±7.3	232.6±18.2	357-408
	Исп.	В*	20.09	10914	90.7 ± 5.6	167.0±14.4	-
Ni(pda)(tfac) <sub>2</sub>	Субл.	К	27.36	14984	124.5±10.1	227.4±26.3	370-425
Ni(pda)(ptac) <sub>2</sub>	Субл.	К	30.53	16252	135.8±1.8	254.1±5.1	338-400
	Исп.	В*	9.67	6831	88.7±1.2	141.6±3.1	-
Ni(pda)(tmhd) <sub>2</sub>	Субл.	П	27.64	14935	124.3±4.2	230.1±10.4	382-428
	Исп.	П	16.77	10315	85.7±3.1	139.3±10.1	434-457
	Исп.	В*	14.12	10878	90.4±2.9	117.4±8.2	-
Ni(pda)(acac) <sub>2</sub>	Субл.	К	27.41	16063	133.6±2.1	228.8±5.3	370-429
Ni(ii-acac) <sub>2</sub>	Субл.	К	30.40	17372	144.4±12.1	252.6±28.4	380-417
Co(Meii-acac) <sub>2</sub>	Субл.	П	26.45	14006	116.5±1.1	220.1±2.7	382-427
Co(Mei-acac) <sub>2</sub>	Субл.	С	25.63	13710	114.5±3.6	213.0±8.0	349-444
	Исп.	В*	19.4	10945	91.0±4.0	161.0±8.0	-
Co(i-acac) <sub>2</sub>	Субл.	П	32.02	16822	139.6±4.2	266.2±9.4	399-427
	Исп.	В*	21.50	12106	100.6±4.0	178.7±8.0	-

$T^*$  – значение температуры в середине измеряемого температурного интервала,

\*В – вычислено с использованием данных ДСК

Для хелатов Ni(II) (выделены жирным шрифтом) [216, 217] совместно с литературными данными [123, 146] построен количественный ряд летучести при 383 К:



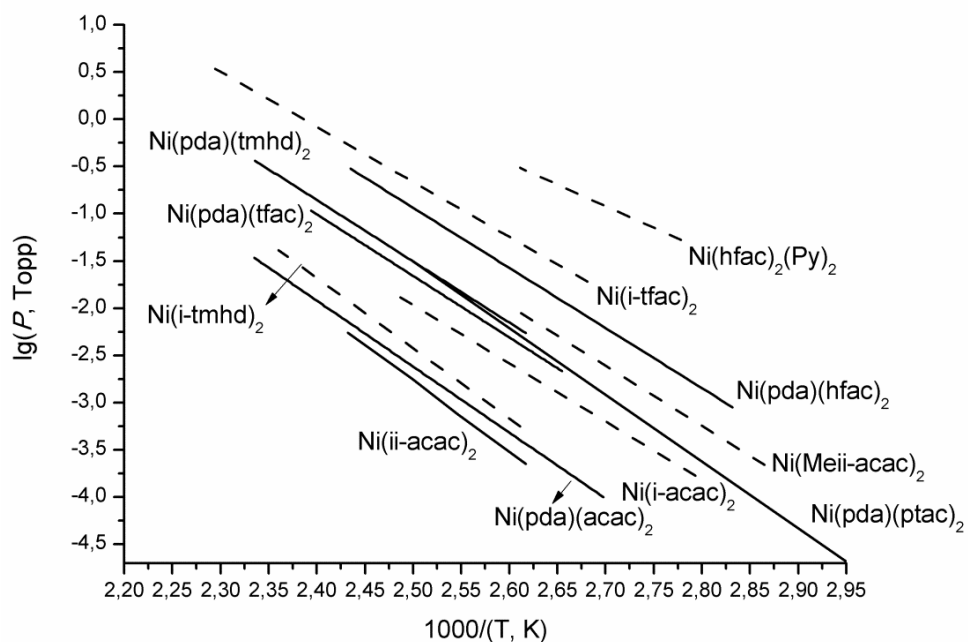


Рис.44. Температурные зависимости давления насыщенного пара хелатов Ni(II) (литературные данные, представленные в главе 2, выделены курсивом)

По причине практически полного отсутствия в литературе данных о температурных зависимостях давления пара хелатов Co(II), количественный ряд летучести построен только для синтезированных нами соединений (при 383 К):

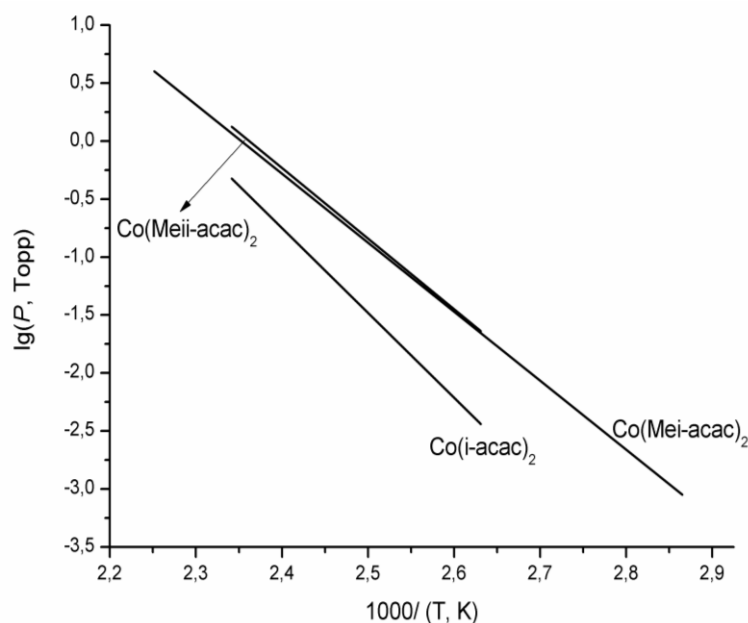
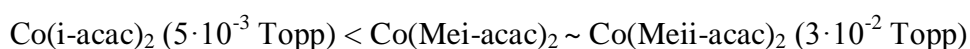


Рис.45. Температурные зависимости давления насыщенного пара хелатов Co(II)

В рядах исследуемых нами соединений разница в величинах давления пара составляет ~2.5 порядка для хелатов Ni(II) и 0.5 порядка для соединений Co(II).

Наибольшее влияние на величину давления пара оказывает вариация терминальных заместителей: 1.5 порядка. Как правило, наличие  $\text{CF}_3$ -групп в составе лигандов повышает летучесть соединений на несколько порядков [29, 145, 185]. Однако экспериментально установлено, что в ряду аддуктов  $\text{Ni}(\text{pda})(\text{L})_2$  ( $\text{L} = \text{thmd}^-, \text{tfac}^-, \text{ptac}^-$ ) введение фторсодержащего заместителя не приводит к увеличению летучести. Столь незначительное различие в величинах давления пара комплексов можно объяснить особенностями упаковки молекул или влиянием типов межмолекулярных взаимодействий в кристаллах. Ранее в 4.2 показано, что упаковки молекул аддуктов  $\text{Ni}(\text{pda})(\text{L})_2$  ( $\text{L} = \text{thmd}^-, \text{tfac}^-, \text{ptac}^-$ ) в кристаллах имеют сходный тип. Возможной причиной низких величин давления пара  $\text{Ni}(\text{pda})(\text{tfac})_2$  и  $\text{Ni}(\text{pda})(\text{ptac})_2$  относительно  $\text{Ni}(\text{pda})(\text{tmhd})_2$  является увеличение вклада электростатических взаимодействий в общую энергию структуры кристаллов. Возникновение электростатического момента ( $\mu$  дипольного момента) в молекулах соединений связано с их ассиметричным строением, в зависимости от которого вклад электростатики ( $E \sim \mu^2$ ) может быть существенным. В работе [145] показано, что, ввиду весомого вклада электростатических взаимодействий, фторсодержащий хелат  $\text{Ni}(\text{II})$  с основанием Шиффа оказывается на порядок менее летучим относительно своего нефторсодержащего аналога. Для пяти аддуктов  $\beta$ -дикетонатных  $\text{Ni}$  с пропилендиамином и  $\text{Ni}(\text{Py})_2(\text{hfac})_2$  по структурным данным рассчитаны величины дипольных моментов (табл. 27): наибольшими величинами обладают  $\text{Ni}(\text{pda})(\text{tfac})_2$  и  $\text{Ni}(\text{pda})(\text{ptac})_2$  что, по-видимому, приводит к близкой летучести соединений  $\text{Ni}(\text{pda})(\text{L})_2$  ( $\text{L} = \text{thmd}^-, \text{tfac}^-, \text{ptac}^-$ ).

Таблица 27

Величины дипольных моментов хелатов  $\text{Ni}(\text{II})$

Аддукты $\text{Ni}(\text{II})$	Дипольный момент (D)
$\text{Ni}(\text{pda})(\text{hfac})_2$	4.18
$\text{Ni}(\text{pda})(\text{tfac})_2$	7.45
$\text{Ni}(\text{pda})(\text{ptac})_2$	5.51
$\text{Ni}(\text{pda})(\text{thmd})_2$	1.97
$\text{Ni}(\text{pda})(\text{acac})_2$	1.08
$\text{Ni}(\text{hfac})_2(\text{Py})_2$	2.05

Низкими значениями дипольных моментов обладают иминокетонаты  $\text{Ni}(\text{II})$  с плоско-квадратной геометрией хелатного узла [145], а также аддукты  $\text{Ni}(\text{II})$  с монодентатными дополнительными лигандами (табл. 27). Сравнение двух хелатов  $\text{Ni}(\text{II})$  с КЧ 6 показало, что замена бидентатного диамина на монодентатные нейтральные лиганды ( $\text{Py}$ ) сопровождается увеличением давления пара на  $\sim 1$  порядок [146]. В ряду соединений с одинаковыми типами терминальных заместителей иминокетонаты  $\text{Ni}(\text{II})$  обладают более высокими величинами давления пара по сравнению с соответствующими комплексами

Ni(II) с КЧ 6, что обусловлено отсутствием в их структурах межмолекулярных водородных связей и незначительным вкладом диполь-дипольных взаимодействий [145].

Существенное влияние на летучесть иминокетонатов и дииминатов Ni(II) и Co(II) оказывает также тип заместителей при донорных атомах азота. Введение метильных заместителей сопровождается изменением типа упаковки молекул в кристаллах со псевдослоистого на островной и увеличением давления пара на ~0.5-1.5 порядка.

Природа центрального атома оказывает меньшее влияние: при переходе от соединений Ni(II) к аналогичным соединениям Co(II) давление пара хелатов увеличивается в ~2 раза.

#### 4.5. Особенности процессов фрагментации хелатов Ni(II)

Методом масс-спектрометрии проведено исследование двух аддуктов Ni(pda)(hfac)<sub>2</sub> и Ni(pda)(tmhd)<sub>2</sub>, показано, что тип заместителя в лигандах оказывает влияние на процессы фрагментации паров комплексов (табл. 28) [217].

Таблица 28

Основные продукты распада паров аддуктов Ni(II) при различных температурах

Аддукты Ni(II)	t, °C*	Основные продукты термораспада
Ni(pda)(hfac) <sub>2</sub>	280	[Ni(pda)(hfac)] <sup>+</sup> , [Ni(hfac-CF <sub>2</sub> )] <sup>+</sup> , [hfac-CF <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , [CF <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , [CH <sub>2</sub> O] <sup>+</sup>
Ni(pda)(tmhd) <sub>2</sub>	240	[Ni(tmhd) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , [Ni(tmhd)(tmhd-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )] <sup>+</sup> , [CO-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , [C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , [CO-CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>

\*Температура, при которой был записан масс-спектр

С использованием квантово-химических расчетов (DFT) для обоих аддуктов Ni(II) рассчитаны структуры молекул (рис. 46).

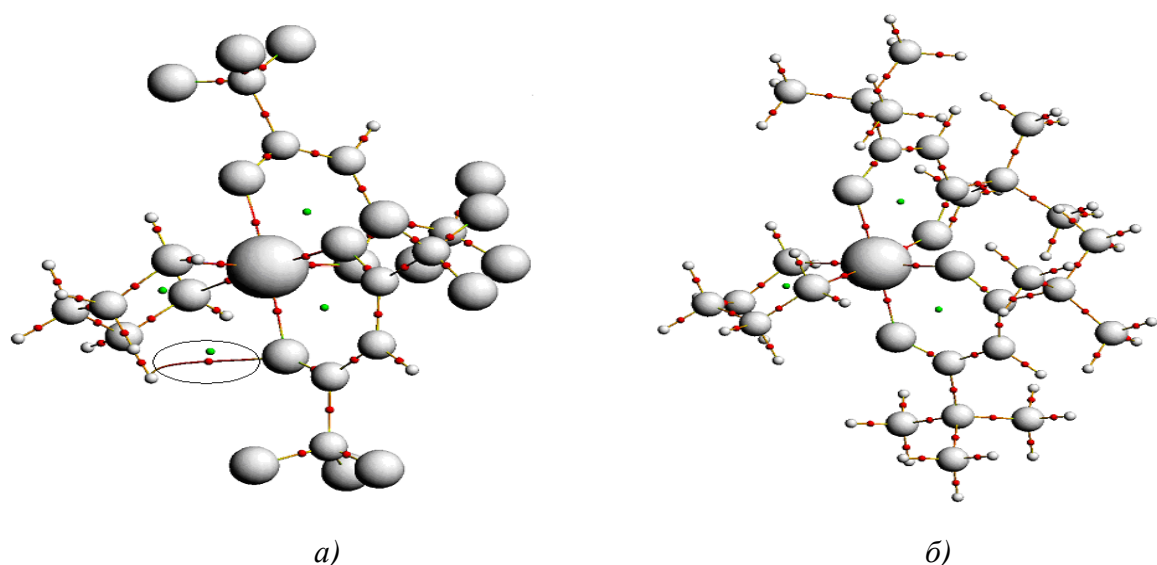


Рис. 46. Структуры молекул  $\text{Ni(pda)(hfac)}_2$  (а) и  $\text{Ni(pda)(tmhd)}_2$  (б)

Серые сферы соответствуют электронной плотности на атомах молекул, красные точки – положение критических точек типа  $bcp$ , зеленые точки – положение критических точек типа  $gcp$ . Эллиптическая окружность выделяет положение критических точек  $bcp_h$  и  $gcp_h$ , относящихся к внутримолекулярному взаимодействию в молекуле  $\text{Ni(pda)(hfac)}_2$  атома водорода группировки  $\text{CH}_2$  pda-лиганда с атомом кислорода hfac-лиганда

Анализ электронной плотности систем  $\text{Ni(pda)(hfac)}_2$  и  $\text{Ni(pda)(tmhd)}_2$  методом AIM показал наличие связующих критических точек типа  $bcp$  между атомами Ni–N, N–O и между атомами в pda-, hfac- и tmhd-лигандах. Внутри «колец» Ni-pda, Ni-hfac и Ni-tmhd были обнаружены критические циклические точки типа  $rcp$  (рис. 46). Полученные значения параметров  $bcp$  парных взаимодействий в координационных сферах атома Ni для двух молекул оказались близкими. Характеристики  $rcp$  для «колец» Ni-pda, Ni-hfac и Ni-tmhd также имеют близкие значения (табл. 29, 30).

Неожиданным результатом оказалось обнаружение связующей критической точки ( $bcp_h$ ) между атомами кислорода (hfac-лиганд) и водорода (pda-лиганд) и рядом с ней находящейся критической циклической точки  $rcp_h$  (рис. 46). Судя по топологическим характеристикам данных точек, обнаруженное дополнительное взаимодействие, относится к слабым водородным связям и не может быть энергетически значимым по сравнению с другими взаимодействиями (табл. 29, 30). Особенностью этих точек является их пространственная близость друг к другу ( $\sim 0,23 \text{ \AA}$ ) по сравнению с расстояниями между ближайшими  $rcp$  и  $bcp$  в «кольцах» молекулы ( $\sim 2,6 \text{ \AA}$ ). Согласно классификации Р. Бейдера такое положение критических точек предсказывает возможность разрыва связи, характеризуемое  $bcp_h$ . Вероятно, наличие внутримолекулярной водородной связи приводит к повышению устойчивости паров комплекса  $\text{Ni(pda)(hfac)}_2$  (рис. 46).

Характеристики точек  $bcp$  на связях в координационной сфере атомов Ni в  $Ni(pda)(hfac)_2$  и  $Ni(pda)(tmhd)_2$

	$Ni(pda)(hfac)_2$					$Ni(pda)(tmhd)_2$				
	$\rho$	$\Delta\rho$	G	U	E	$\rho$	$\Delta\rho$	G	U	E
Ni-N	0.036	0.152	0.037	-0.035	0.001	0.035	0.146	0.035	-0.033	0.002
Ni-O	0.036	0.190	0.043	-0.038	0.004	0.038	0.199	0.045	-0.041	0.005
$bcp_h$	0.004	0.016	0.003	-0.002	0.001	-	-	-	-	-

Приведены усредненные значения для неэквивалентных атомов азота и кислорода). Электронная плотность ( $\rho$ ), лапласиан электронной плотности ( $\Delta\rho$ ), плотность кинетической энергии (G), плотность полной энергии (E). Все значения представлены в атомных единицах

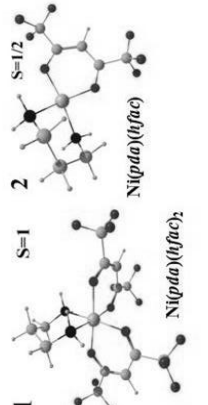
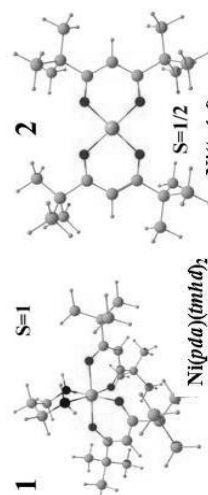
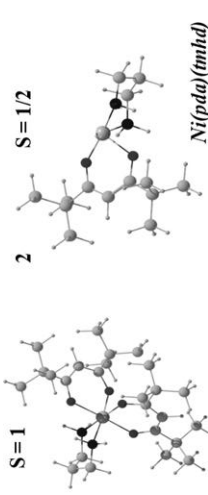
Характеристики точек  $rsp$  в молекулах  $Ni(pda)(hfac)_2$  и  $Ni(pda)(tmhd)_2$

	$Ni(pda)(hfac)_2$					$Ni(pda)(tmhd)_2$				
	$\rho$	$\Delta\rho$	G	U	E	$\rho$	$\Delta\rho$	G	U	E
Ni-pda	0.006	0.027	0.005	-0.003	0.002	0.006	0.027	0.005		0.002
Ni-hfac	0.007	0.036	0.007	-0.005	0.002					
Ni-tmhd						0.007	0.036	0.007	-0.005	0.002
$rsp_h$	0.004	0.018	0.003	-0.002	0.001					

Электронная плотность ( $\rho$ ), лапласиан электронной плотности ( $\Delta\rho$ ), плотность кинетической и потенциальной энергий (G и U), плотность полной энергии (E). Все значения представлены в атомных единицах

С использованием DFT расчетов проведена оценка энергии первых стадий реакции разложения паров, а также энергии реакции радикального распада. Показано, что пары  $Ni(pda)(hfac)_2$  могут фрагментировать с отщеплением hfac-лиганда по радикальному механизму, тогда как для  $Ni(pda)(tmhd)_2$  процесс сопровождается выделением pda и не может протекать по аналогичному механизму (табл. 31) [217].

Таблица 3.1. Квантово-химические расчеты энергии первых стадий фрагментации паров аддуктов Ni(II)

<b>Ni(pda)(hfac)<sub>2</sub></b>		<b>Ni(pda)(tmhd)<sub>2</sub></b>	
 <p>1 S=1 2 S=1/2 3 hfac S=1/2</p> <p><math>\Sigma 1 = -5574.5</math> <math>\Sigma 2 = -3664.4</math> <math>\Sigma 3 = -1847.5</math></p>	 <p>1 S=1 2 S=1/2 3 pda S=1/2</p> <p><math>\Sigma 1 = -9524.4</math> <math>\Sigma 2 = -7667.6</math> <math>\Sigma 3 = -1608.7</math></p>	 <p>1 S=1 2 S=1/2 3 S=1/2</p> <p><math>\Sigma 1 = -9524.4</math> <math>\Sigma 2 = -6336.6</math> <math>\Sigma 3 = -4139.3</math></p>	$\Delta G^\circ = \Sigma 1 - \Sigma 2 - \Sigma 3 = -62.6$ кКал (-261.7 кДж/моль)
$\Delta G^\circ = \Sigma 1 - \Sigma 2 - \Sigma 3 = -248.1$ кКал (-1037.0 кДж/моль)	$\Delta G^\circ = \Sigma 1 - \Sigma 2 - \Sigma 3 = +951.9$ кКал (3.97 кДж/моль)		

#### 4.6. Получение никельсодержащих покрытий методом МОСVD

На основании результатов исследования термических свойств комплексов Ni(II) для осаждения никельсодержащих покрытий выбраны 5 предшественников Ni(II) с различными типами терминальных заместителей и координационным окружением: три аддукта Ni(pda)(hfac)<sub>2</sub>, Ni(pda)(tmhd)<sub>2</sub> [203, 217], Ni(pda)(tfac)<sub>2</sub> и соединения Ni(dmpda(acac)<sub>2</sub>) [204] и Ni(i-tmhd)<sub>2</sub> [216]. Для каждого предшественника определены режимы осаждения никельсодержащих покрытий. Полученные образцы были исследованы комплексом методов (РФА, РФЭС, СЭМ/ЭДСА, EXAFS) для определения их элементного и фазового состава, размеров зерен, морфологии поверхности и структуры.

##### 4.6.1. Характеристики никельсодержащих покрытий, полученных из предшественников с различными типами терминальных заместителей

Никельсодержащие покрытия осаждены из Ni(pda)(L)<sub>2</sub>, где (L = hfac<sup>-</sup>, tmhd<sup>-</sup> и tfac<sup>-</sup>) (табл. 21, 32) на Ta/Si подложки в присутствии газа-реагента водорода.

По данным РФА, в большинстве образцов в различном соотношении присутствуют фазы: ГЦК-Ni (2θ = 44.3°(111), 51.9° (200)) и Ni<sub>3</sub>C (2θ = 39.5°(110), 41.8° (006), 44.9° (113), 59.0° (116)) или изоструктурная ей ГПУ-Ni (2θ = 39.4° (010), 41.7° (002), 44.8° (011), 58.8° (012)) и аморфные углеродсодержащие фазы. Для того чтобы установить, какая из двух фаз Ni<sub>3</sub>C или ГПУ-Ni присутствует в Ni-содержащих покрытиях, проведено исследование образцов **5**, **7**, **10** (табл. 32) методом EXAFS (рис. 47).

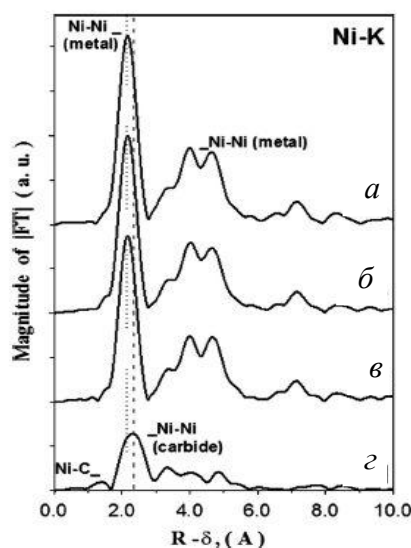


Рис.47. Кривые функции радиального распределения атомов (RDFs), описывающие локальное окружение Ni в исследованных образцах: ГЦК-Ni фольга (а), образец **5** (б), образец **10** (в) и образец **7**(г)

Параметры МОСVD экспериментов и характеристики никельсодержащих покрытий

	№	Условия осаждения (время осажд. 2ч)	Фазовый состав (РФА)*	Элементный состав (ЭДСА) Ni ат.%, С ат.%, O <sup>§</sup> ат.%	Размер зерна (СЭМ*, ОКР <sup>†</sup> ) нм	Толщина (СЭМ) нм
Ni(pda)(hfac) <sub>2</sub>	1	t <sub>исп.</sub> = 100°C, t <sub>осажд.</sub> = 230°C	Ni <sub>3</sub> C, Ni	Ni 69.2, С 29.0, O 1.8	25–50, 12	135±20
	2	t <sub>исп.</sub> = 100°C, t <sub>осажд.</sub> = 270°C	Ni <sub>3</sub> C, Ni	Ni 71.6, С 27.3, O 1.1	70–90, 22	200±20
	3	t <sub>исп.</sub> = 100°C, t <sub>осажд.</sub> = 300°C	Ni, Ni <sub>3</sub> C	Ni 77.1, С 22.0, O 0.9	60–95, 29	260±20
	4	t <sub>исп.</sub> = 100°C, t <sub>осажд.</sub> = 350°C	Ni	<b>Ni 87.8, С 12.1, O 1.0</b>	<b>80–90, 34</b>	<b>150±20</b>
	5	t <sub>исп.</sub> = 110°C, t <sub>осажд.</sub> = 300°C	Ni	<b>Ni 75.9, С 23.1, O 1.0</b>	<b>70–90, 26</b>	<b>320±20</b>
Ni(pda)(tmhd) <sub>2</sub>	6	t <sub>исп.</sub> = 120°C, t <sub>осажд.</sub> = 210°C	Ni	<b>Ni-86.9, С-12.3, O-0.8</b>	<b>15–30, 10</b>	<b>360±20</b>
	7	t <sub>исп.</sub> = 120°C, t <sub>осажд.</sub> = 230°C	Ni, Ni <sub>3</sub> C	Ni 80.4, С 19.3, O 0.3	20–30, 13	380±20
	8	t <sub>исп.</sub> = 120°C, t <sub>осажд.</sub> = 270°C	Ni <sub>3</sub> C, Ni	Ni–73.1, С–24.9, O 2.0	45–65, 19	330±20
	9	t <sub>исп.</sub> = 120°C, t <sub>осажд.</sub> = 300°C	Ni <sub>3</sub> C, Ni	Ni 62.1, С 36.6, O 1.3	60–80, 24	260±20
	10	t <sub>исп.</sub> = 110°C, t <sub>осажд.</sub> = 300°C	Ni	<b>Ni 77.8, С 21.1, O 1.1</b>	<b>60–70, 17</b>	<b>100±20</b>
Ni(pda)(tfac) <sub>2</sub>	11	t <sub>исп.</sub> = 120°C, t <sub>осажд.</sub> = 210°C	Ni	<b>Ni 87.2, С 10.5, O 2.3</b>	<b>10–25</b>	<b>680±20</b>
	12	t <sub>исп.</sub> = 120°C, t <sub>осажд.</sub> = 230°C	Ni <sub>3</sub> C, Ni	Ni 68.4, С 25.3, O 6.3	25–50	650±20
	13	t <sub>исп.</sub> = 120°C, t <sub>осажд.</sub> = 260°C	Ni <sub>3</sub> C, Ni	Ni 44.2, С 45.7, O 12.1	60–80	–

Условия осаждения и характеристики металлических слоев, не содержащих карбидных фаз, выделены жирным шрифтом;

\* микроструктурное строение (данные СЭМ);

† Размер кристаллитов (данные РФА);

§ Мы предполагаем, что кислород в покрытиях присутствует в поверхностно-оксидном или абсорбированном состоянии

Анализ XANES спектров полученных никельсодержащих покрытий проводился путем сравнения с ГЦК-Ni фольгой. Метод EXAFS учитывает различия относительного положения и формы спектров. XANES спектры (Ni-K) для образцов **5**, **10** (рис. 47б, в) практически совпадают друг с другом и аналогичны реперному спектру Ni фольги (рис.47а). Таким образом, основная часть никеля в этих покрытиях представлена в виде металлического Ni<sup>0</sup>. Напротив, XANES спектр (Ni-K) образца **7** (рис. 47г) аналогичен Ni<sub>3</sub>C согласно данным [218]. Детальный анализ положения и формы этих спектров XANES позволил сделать вывод, что никель в нем существует в карбидоподобном виде.

Для изучения влияния природы предшественника на структуру и морфологию Ni-содержащих покрытий выбраны образцы **1**, **7**, **12** (табл. 32), осажденные в максимально близких экспериментальных условиях (при  $t_{\text{осажд.}} = 230^{\circ}\text{C}$ ) (рис. 48). Одинаковая концентрация паров предшественников в зоне реакции обеспечена выбором  $t_{\text{исп.}}$ , при которой давления паров всех соединений близки.

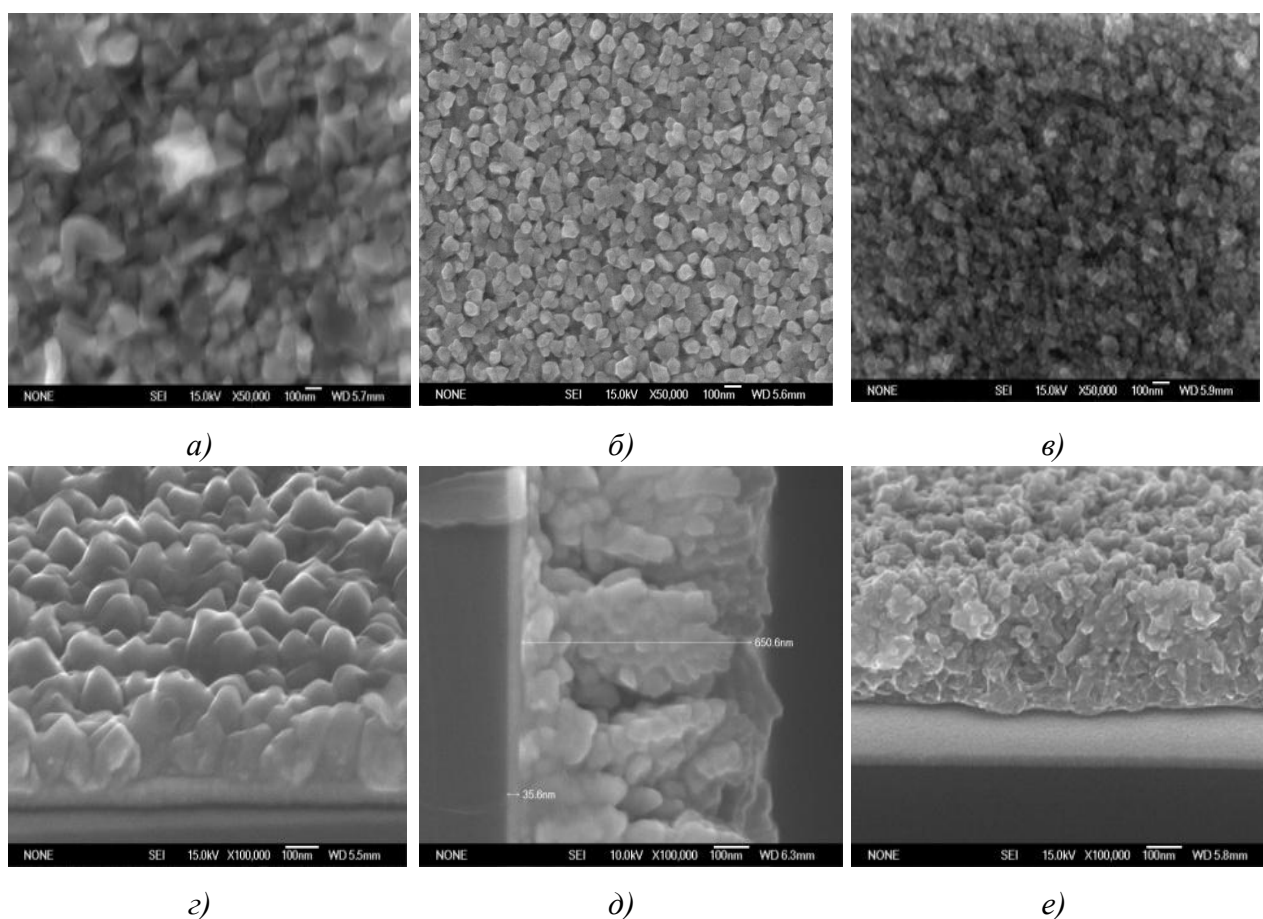


Рис.48. СЭМ изображения поверхности (а, б, в) и поперечного сечения (г, д, е) образцов, полученных из: Ni(pda)(hfac)<sub>2</sub> (а, г); Ni(pda)(tfac)<sub>2</sub> (б, д); и Ni(pda)(tmhd)<sub>2</sub> (в, е) (табл. 32)

Содержание никеля и размеры зерен в образцах **1** и **12** (Рис. 48а, б), полученных из  $\text{Ni(pda)(hfac)}_2$  и  $\text{Ni(pda)(tfac)}_2$ , близки (табл. 32). Образцы имеют различную степень кристалличности и морфологию поверхности. В отличие от них, образец **7**, осажденный из  $\text{Ni(pda)(tmhd)}_2$ , состоит из мелких сросшихся зерен (рис. 48в). В зависимости от типа терминальных групп в предшественнике, полученные покрытия имеют различную структуру: рост пленки из  $\text{Ni(pda)(hfac)}_2$  (образец **1**) происходит с образованием столбчатой структуры (рис. 48з), мелкозернистое покрытие с ярко выраженной рыхлой столбчатой структурой (образец **12**) получено из  $\text{Ni(pda)(tfac)}_2$  (рис. 48д); образец **7**, осажденный из  $\text{Ni(pda)(tmhd)}_2$ , характеризуется дендритной структурой (Рис. 48е).

Для соединений  $\text{Ni(pda)(hfac)}_2$  и  $\text{Ni(pda)(tmhd)}_2$  построены зависимости скорости роста пленок от температуры осаждения [217] и по характеру зависимостей сделан вывод о различной термической устойчивости паров предшественников (рис. 49). Установлено, что пары  $\text{Ni(pda)(hfac)}_2$  более стабильны при нагревании (температура разложения  $\sim 310^\circ\text{C}$ ), относительно паров  $\text{Ni(pda)(tmhd)}_2$  (температура разложения  $\sim 230^\circ\text{C}$ ). Одной из возможных причин высокой устойчивости паров  $\text{Ni(pda)(hfac)}_2$  является наличие в его структуре внутримолекулярной водородной связи (см. 4.6). Приведенные результаты убедительно показывают, что в ряду аддуктов никеля(II) в зависимости от природы терминальных групп возможно получение никельсодержащих покрытий в широком интервале температур осаждения, что расширяет возможности при выборе материала подложки. Следует отметить, что высокой устойчивостью паров  $>350^\circ\text{C}$ , согласно данным [107], обладает его аналог – аддукт  $\text{Ni(en)(hfac)}_2$ . На примере хелатов  $\text{Ni(диамин)(hfac)}_2$  можно предполагать, что термическая устойчивость паров аддуктов понижается при переходе от этилендиамина к пропилендиамину.

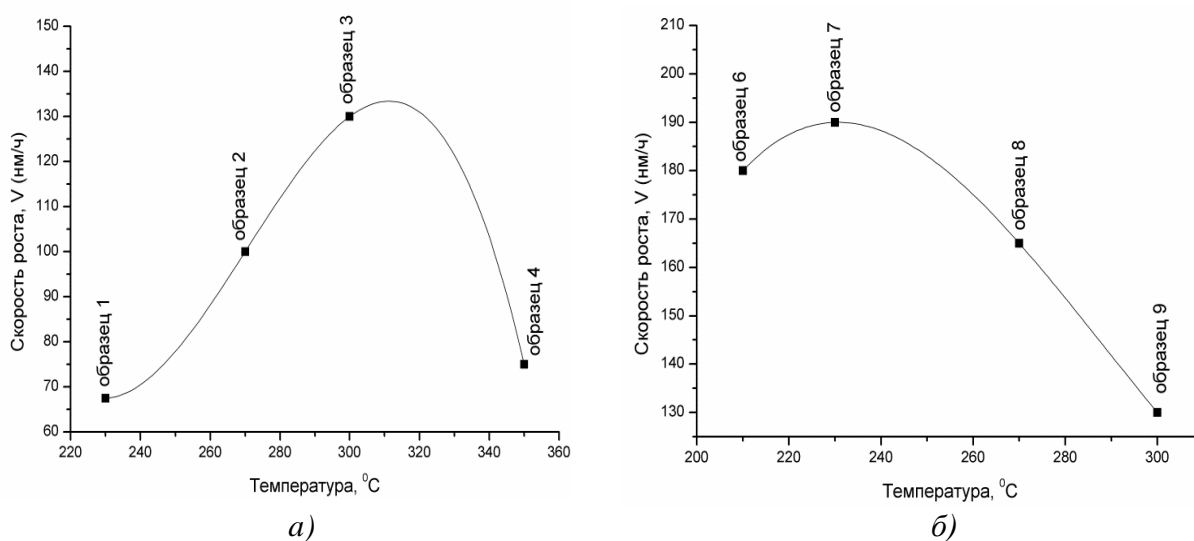


Рис. 49. Зависимости скорости-роста покрытий от температуры осаждения для образцов, полученных из  $\text{Ni(pda)(hfac)}_2$  (а) и  $\text{Ni(pda)(tmhd)}_2$  (б) (табл. 32)

#### 4.6.2. Характеристики никельсодержащих покрытий, полученных из предшественников с различной комбинацией донорных атомов

Проведены эксперименты по осаждению никельсодержащих покрытий из  $\text{Ni}(\text{dmpda}(\text{acac})_2)$  и  $\text{Ni}(\text{i-tmhd})_2$  (табл. 21, 33) на Ta/Si подложки в атмосфере водорода.

Таблица 33

Параметры MOCVD экспериментов и характеристики никельсодержащих покрытий

	№	Условия осаждения $t_{\text{исп.}} / t_{\text{осажд.}}$	Фазовый состав (РФА)	Элементный состав (ЭДСА) Ni ат.%, C ат.%, O <sup>§</sup> ат.%	Размер зерна (СЭМ), нм	Толщина (СЭМ), нм
$\text{Ni}(\text{dmpda}(\text{acac})_2)^*$	14	140°C / 260°C	$\text{Ni}_3\text{C}$ , Ni	Ni 76.9, C 15.4, O 7.7	20–35	–†
	15	140°C / 300°C	Ni, $\text{Ni}_3\text{C}$	Ni 80.8, C 13.6, O 5.6	60–80	–†
	<b>16</b>	<b>140°C / 350°C</b>	<b>Ni</b>	<b>Ni 90.7, C 8.9, O 0.4</b>	<b>90–100</b>	–
$\text{Ni}(\text{i-tmhd})_2$	17	155°C / 270°C	$\text{Ni}_3\text{C}$ , Ni	Ni 75.0, C 23.8, O 1.2	60–80	90±20
	18	155°C / 290°C	$\text{Ni}_3\text{C}$ , Ni	Ni 81.3, C 17.9, O 0.8	110–140	120±20
	19	155°C / 310°C	$\text{Ni}_3\text{C}$ , Ni	Ni 83.3, C 15.9, O 0.9	90–120	160±20
	<b>20</b>	<b>155°C / 350°C</b>	<b>Ni</b>	<b>Ni 85.4, C 14.2, O 0.4</b>	<b>140–160</b>	<b>180±20</b>

Условия осаждения и характеристики покрытий, не содержащих карбидных фаз, выделены жирным шрифтом;

\* Эксперименты по осаждению никельсодержащих покрытий проводили в течение 4 ч;

† Пленки состоят из отдельных зерен;

§ Мы предполагаем, что кислород в покрытиях присутствует в поверхностно-оксидном или абсорбированном состоянии

По данным РФА, в большинстве образцов в различном соотношении присутствуют фазы: ГЦК-Ni,  $\text{Ni}_3\text{C}$  и аморфные углеродсодержащие фазы. Мы предполагаем, что кислород в пленках присутствует в поверхностно-оксидном или абсорбированном состоянии.

Для изучения влияния природы предшественника на состав, структуру и морфологию никельсодержащих покрытий выбраны образцы **2, 8, 17** (табл. 32, 33), осажденные в максимально близких экспериментальных условиях (при  $t_{\text{осажд.}} = 270^\circ\text{C}$ ) (рис. 50). Одинаковая концентрация паров предшественников в зоне реакции обеспечена выбором  $t_{\text{исп.}}$ , при которой давления паров всех соединений близки.

Исследование состава образцов **8** и **17** (рис. 50) методом РФЭС показало, что содержание углерода в обоих примерно одинаково, но образец **17** менее загрязнен примесями кислорода.

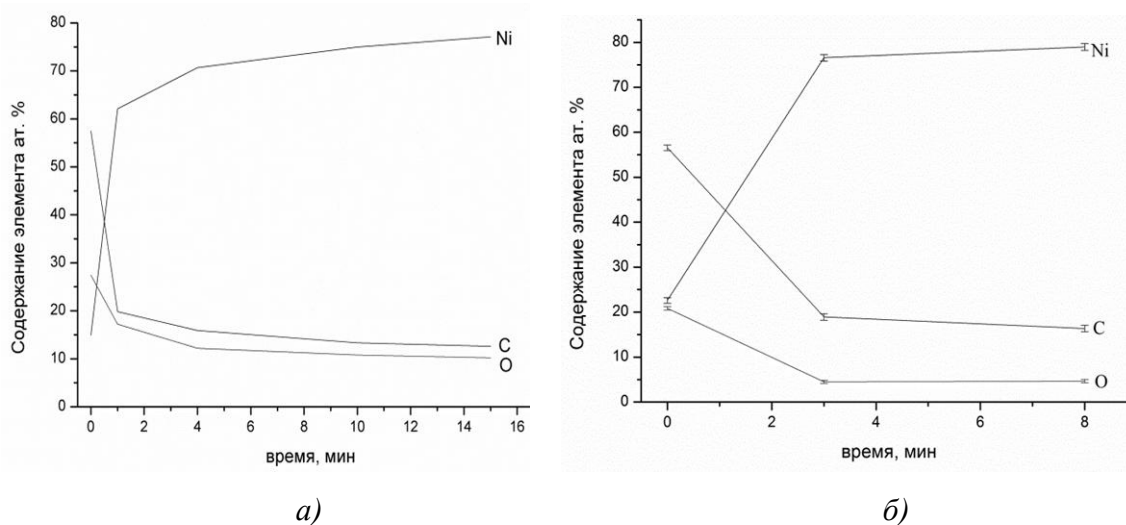


Рис.50. Изменение состава по толщине образцов 8 (а) и 17 (б) при травлении ионами Ag<sup>+</sup>

Образцы **2** и **8**, осажденные из Ni(pda)(hfac)<sub>2</sub> и Ni(pda)(tmhd)<sub>2</sub>, состоят из сросшихся зерен (рис. 51а, б). Образец **17**, полученный из Ni(i-tmhd)<sub>2</sub>, состоит из хаотично ориентированных зерен (рис. 51в).

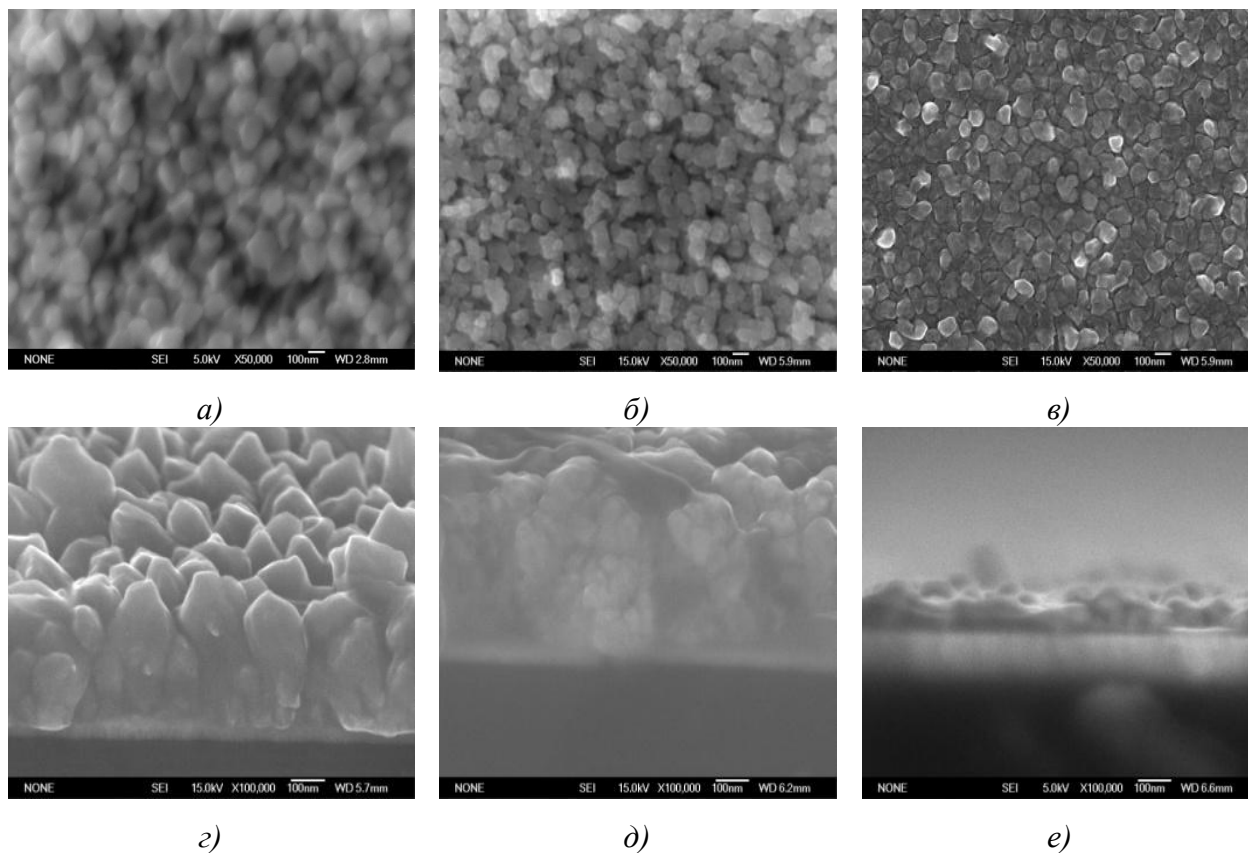


Рис.51. СЭМ изображения поверхности (а, б, в) и поперечного сечения (г, д, е) образцов, полученных в аналогичных условиях из: Ni(pda)(hfac)<sub>2</sub> (а, г); Ni(pda)(tmhd)<sub>2</sub> (б, д); и Ni(i-tmhd)<sub>2</sub> (в, е) (табл. 32, 33)

Обнаружено, что столбчатая структура пленок, осажденных из  $\text{Ni(pda)(hfac)}_2$ , (образцы **1** и **2** табл. 32) сохраняется и становится более ярко выраженной (рис. 48z, 51z) при увеличении температуры осаждения с 230 до 270°C. Вероятно, с повышением  $t_{\text{осажд.}}$  с 230 до 270 °C начинается процесс разложения паров  $\text{Ni(pda)(tmhd)}_2$  в объеме, при этом структура покрытия становится более рыхлой (рис. 51d). Образцы **8** и **17**, полученные из  $\text{Ni(i-tmhd)}_2$  и  $\text{Ni(pda)(tmhd)}_2$ , имеют схожую зернистую структуру с высокой степенью аморфизации межзеренных границ (Рис. 51d, e) и различную морфологию поверхности: размеры зерен в образцах различаются в 2 раза.

Таким образом, показана возможность использования выбранных комплексов Ni(II): аддуктов  $\text{Ni(II)} - \text{Ni(pda)(L)}_2$ , где ( $L = \text{hfac}^-$ ,  $\text{tfac}^-$ ,  $\text{tmhd}^-$ ),  $\text{Ni(i-tmhd)}_2$  и  $\text{Ni(dmpda(acac)}_2$ ) в качестве исходных соединений для осаждения никельсодержащих покрытий. Исследование характеристик никельсодержащих покрытий, полученных из различных предшественников, показало, что в большинстве образцов в различном соотношении присутствуют ГЦК-Ni и  $\text{Ni}_3\text{C}$  и аморфные углеродсодержащие фазы. Для каждого используемого предшественника определены режимы осаждения металлических слоев (табл. 32, 33 (выделены жирным шрифтом)).

Установлено, что никельсодержащие пленки, полученные из аддуктов Ni(II) в аналогичных условиях, имеют различную морфологию поверхности: размеры зерен различаются в  $\sim 2$  раза. Слои, осажденные из  $\text{Ni(pda)(L)}_2$ , в зависимости от типов терминальных заместителей в  $\beta$ -дикетонатных лигандах, обладают столбчатой ( $L = \text{hfac}^-$ ), рыхлой столбчатой ( $L = \text{tfac}^-$ ) или дендритной ( $L = \text{tmhd}^-$ ) структурой. Пленки, полученные из соединений с различной комбинацией донорных атомов  $\text{Ni(pda)(tmhd)}_2$  и  $\text{Ni(i-tmhd)}_2$  в аналогичных условиях, близки по составу и структуре, но обладают различной морфологией поверхности: размеры частиц изменяются в  $\sim 2$  раза.

#### 4.7. Получение кобальтсодержащих покрытий методом МОСVD

МОСVD эксперименты по осаждению кобальтсодержащих покрытий проводили с использованием двух предшественников с различной комбинацией донорных атомов:  $\text{Co(pda)(hfac)}_2$  и  $\text{Co(Meii-acac)}_2$  на Si(100) подложки, используя в качестве газа-реагента водород (табл. 22).

Изучение методом РФА пленок, осажденных из исходного предшественника в составе которого присутствуют атомы кислорода ( $\text{Co(pda)(hfac)}_2$ ), показало, что в интервале 270–300°C полученные образцы **21** и **22** не содержат оксидных фаз (табл. 34). В зависимости от температуры осаждения, Co в покрытиях присутствует в виде фазы ГПУ-Co ( $2\theta = 41.7^\circ(100)$ ,  $44.6^\circ(002)$ ,  $47.6^\circ(101)$ ) (образец **21**) или ГЦК-Co

( $2\theta = 44.3^\circ(111), 51.7^\circ(200), 76.0^\circ(220)$ ) (образец **22**) (рис. 52а). Образец **22** обладает ярко выраженной текстурой вдоль направления 111. Дальнейшее повышение температуры до  $330^\circ\text{C}$  приводит к появлению в покрытиях фазы  $\text{CoO}$  ( $2\theta = 36.6^\circ(111), 42.5^\circ(200), 61.5^\circ(220)$ ) (образец **23**) (рис. 52а).

Таблица 34

Параметры МOCVD экспериментов и характеристики кобальтсодержащих покрытий, полученных из  $\text{Co(pda)(hfac)}_2$

№	Условия осаждения $t_{\text{исп.}}/t_{\text{осажд.}}$	Фазовый состав (РФА)	Элементный состав (ЭДСА)	Размер зерна (СЭМ), нм
			Co ат.%, C ат.%, O ат.%	
21	$80^\circ\text{C} / 270^\circ\text{C}$	ГПУ-Со	Co 68.9, C 16.4, O 14.7	15–20
22	$80^\circ\text{C} / 300^\circ\text{C}$	ГЦК-Со	Co 69.4, C 14.2, O 16.4	10–15
23	$80^\circ\text{C} / 330^\circ\text{C}$	ГПУ-Со, ГЦК-Со, $\text{CoO}$	Co 60.0, C 19.9, O 20.1	60–80

По данным ЭДСА обнаружено, что содержание кобальта в образцах, осажденных из  $\text{Co(pda)(hfac)}_2$ , варьируется от 60-70 ат.%, а кислорода – в пределах от 15 до 20 ат.% (табл. 34). Мы предполагаем, что кислород в покрытиях присутствует в поверхностно-оксидном, оксидном (в случае образца **23**) или абсорбированном состоянии, а углерод – в виде аморфных углеродсодержащих фаз.

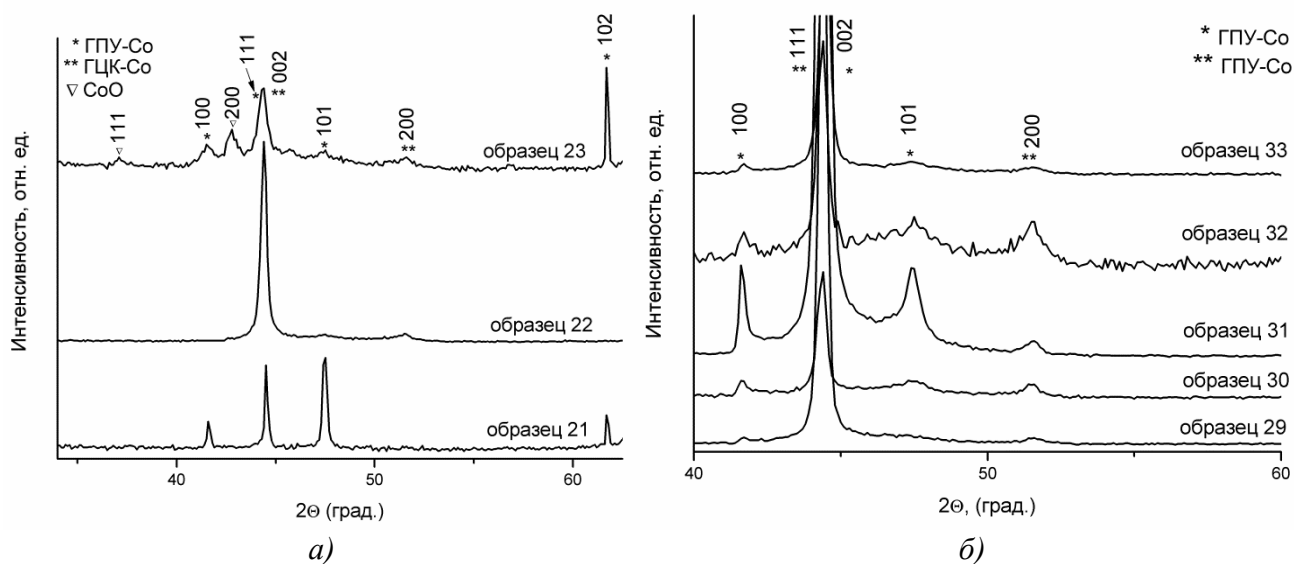


Рис. 52. РФА покрытий полученных из  $\text{Co(pda)(hfac)}_2$  (а) (табл. 34) и  $\text{Co(Meii-acac)}_2$  (б) (табл. 35)

Использование бескислородного предшественника  $\text{Co(Meii-acac)}_2$  позволило получить Со-содержащие покрытия, при  $t_{\text{исп.}} = 120\text{--}155^\circ\text{C}$  и  $t_{\text{осажд.}} = 300\text{--}420^\circ\text{C}$  (табл. 35, 36), в которых в различном соотношении присутствуют фазы ГПУ-Со, ГЦК-Со и аморфные углеродсодержащие фазы (Рис. 52б). По данным ЭДСА, содержание металла в

образцах, полученных из  $\text{Co}(\text{Meii-асас})_2$ , изменяется в широких пределах в зависимости от условий осаждения (табл. 35, 36), доля кислорода в образцах не превышает 5 ат.%. Вероятно, кислород в покрытиях присутствует в поверхностно-оксидном или абсорбированном состоянии. Методом РФЭС показано, что содержание Co в покрытиях, осажденных из  $\text{Co}(\text{Meii-асас})_2$ , достигает 95% (образец **38**) (рис. 53).

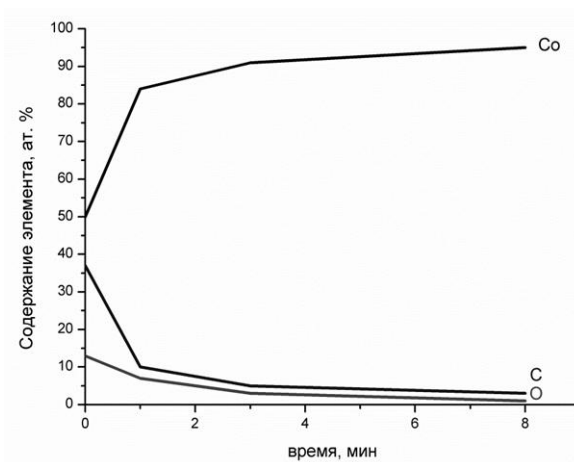


Рис. 53. Изменение состава по толщине образца **38** при травлении ионами  $\text{Ag}^+$

Полученные из  $\text{Co}(\text{pda})(\text{hfac})_2$  и  $\text{Co}(\text{Meii-асас})_2$  образцы обладают различной морфологией поверхности (рис. 54).

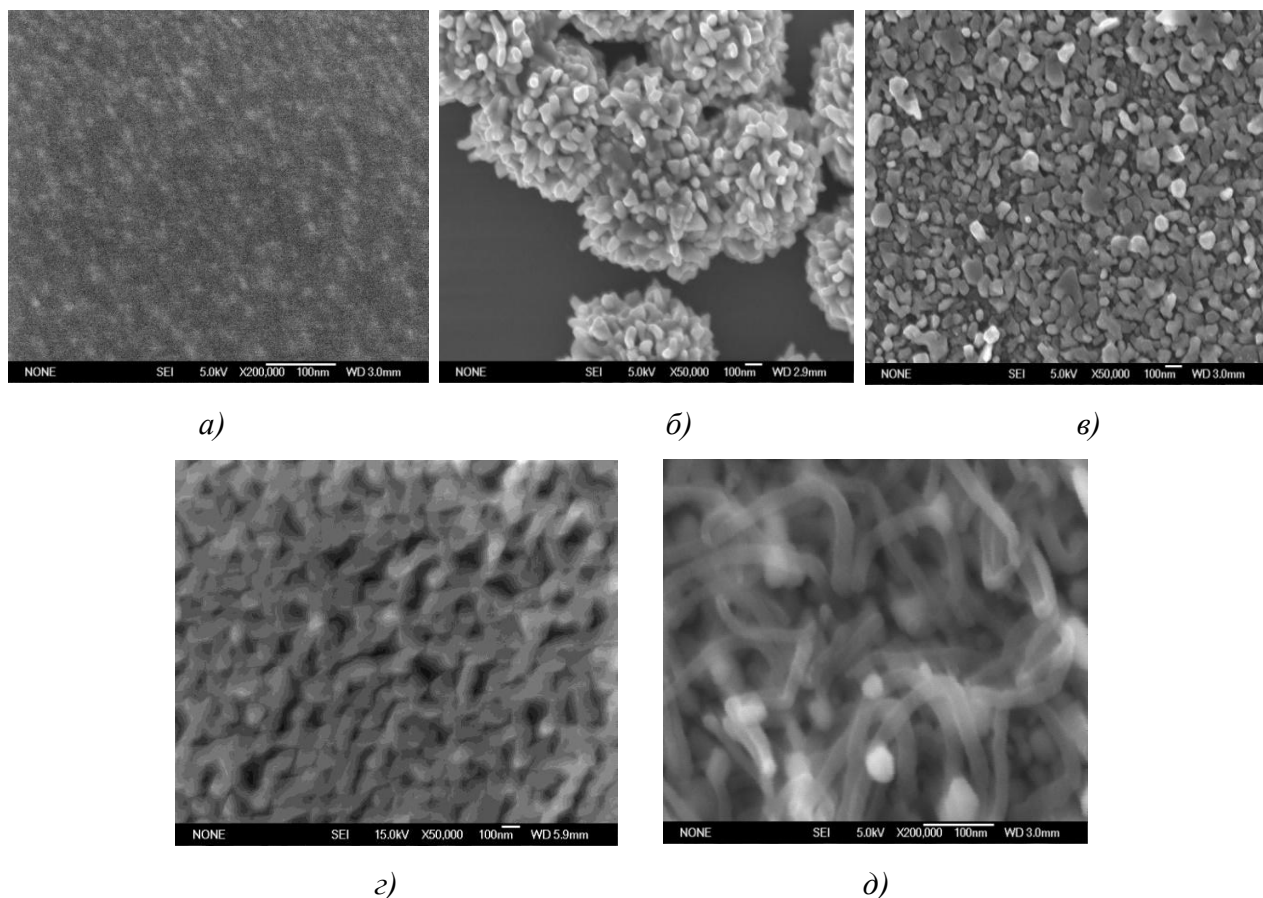


Рис. 54. СЭМ изображения поверхности образцов, полученных из:  $\text{Co}(\text{pda})(\text{hfac})_2$  образец **22** (а), образец **23** (б) и  $\text{Co}(\text{Meii-асас})_2$  образец **25** (в), образец **27** (г), образец **28** (д)

Образцы, полученные из  $\text{Co}(\text{pda})(\text{hfac})_2$  при различных температурах осаждения, состоят из мелких зерен 10 нм (образец **22**, табл. 34) (рис. 54а) и образцы, состоящие из агломератов со средним диаметром 1 мкм (образец **23**, табл. 34) (Рис. 54б). Покрытия, осажденные из  $\text{Co}(\text{Meii-асас})_2$ , обладают зернистой структурой (образец **25**, табл. 35) (рис. 54в), которая с повышением температуры осаждения изменяется на ячеистую (образец **27**, табл. 35) (рис. 54г). По-видимому, при температурах осаждения выше  $330^\circ\text{C}$  начинается процесс разложения паров предшественника в объеме, что приводит к уменьшению толщин пленок и потере их оплошности. Увеличение  $t_{\text{осажд.}}$  до  $420^\circ\text{C}$  приводит к образованию на поверхности образца **28** нитевидных структур (рис. 54д). В КР-спектре образца **28** в области  $1000\text{--}2300\text{ см}^{-1}$  обнаружены две низко-интенсивные полосы  $1350$  и  $1580\text{ см}^{-1}$ , которые, по литературным данным [219], можно отнести к колебаниям графитовой решетки.

Таким образом, сравнение кобальтсодержащих покрытий, полученных с использованием двух предшественников, показало, что применение  $\text{Co}(\text{Meii-асас})_2$  в качестве предшественника позволяет осаждать металлические покрытия кобальта и избежать образования оксидных фаз на стадии роста покрытия.

#### 4.7.1. Влияние температуры осаждения на магнитные свойства кобальтсодержащих покрытий

Проведено исследование влияния температуры осаждения на состав и морфологию  $\text{Co}$  покрытий. Эти параметры являются одними из ключевых, оказывающих влияние на электрофизические и магнитные характеристики слоев металлического кобальта: электросопротивление ( $\rho$ ) и величины коэрцитивной силы ( $H_c$ ), остаточной намагниченности ( $M_r$ ) и намагниченности насыщения ( $M_s$ ), коэффициент прямоугольности петли гистерезиса  $K_p$ .

Проведенные при  $t_{\text{исп.}} = 120^\circ\text{C}$  в интервалах и  $t_{\text{осажд.}} = 310\text{--}420^\circ\text{C}$  (табл. 35) МОСVD эксперименты показали, что с ростом температур осаждения выше  $350^\circ\text{C}$  наблюдается уменьшение величин намагниченности  $\text{Co}$ -содержащих покрытий.  $\text{Co}$ -содержащие образцы **26**, **27**, не проявляют магнитных свойств, что, вероятно, связано с малыми толщинами покрытий или изменениями микроструктуры (табл. 35). На основании полученных результатов, МОСVD эксперименты проведены при  $t_{\text{исп.}} = 130^\circ\text{C}$ , в интервале  $t_{\text{осажд.}} = 300\text{--}340^\circ\text{C}$ .

Параметры МОСVD экспериментов и характеристики кобальтсодержащих покрытий,  
полученных из  $\text{Co}(\text{Mei}-\text{асас})_2$  в течении 2 или 4 часов

№	$t_{\text{исп.}} / t_{\text{осажд.}}$ , С	Элементный состав (ЭДСА) Co, C, O <sup>§</sup> , N ат.%	Толщина, нм	Размер зерна, нм (АСМ)	$\rho \cdot 10^{-8}$ , Ом·м	$H_c$ , А/м	$M_r, M_s$ ,		Кп
							emu/cm <sup>3</sup>		
24	120°C / 310°C	Co 83.4, C 15.7, O 0.3	55	65	38	6500	10	25	0.40
25	120°C / 330°C	Co 84.9, C 14.5, O 0.6	40	55	46	7500	10	15	0.67
26	120°C / 350°C	Co 84.1, C 11.6, O 4.3	15	70	369	-	-	-	-
27*	120°C / 370°C	Co 80.0, C 18.9, O 1.1	45	110	-	-	-	-	-
28	120°C / 420°C	Co 44.2, C 55.7, O 0.1	†	60	-	8750	28	35	0.80
29*	130°C / 300°C	Co 84.8, C 14.2, O 0.1, N 0.9	190	100	36	6500	48	52	0.92
30*	130°C / 310°C	Co 86.5, C 12.6, O 0.2, N 0.7	180	160	34	5800	90	115	0.78
31*	130°C / 320°C	Co 92.3, C 7.2, O 0.5	170	160	12	8600	80	95	0.84
32*	130°C / 330°C	Co 93.5, C 6.0, O 0.5	100	140	7	6500	150	175	0.86
33*	130°C / 340°C	Co 90.9, C 8.8, O 0.3	110	90	10	6500	78	85	0.82

\* Эксперименты по осаждению кобальтсодержащих покрытий проводили в течение 4 ч;

† Пленки состоят из отдельных зерен;

§ Мы предполагаем, что кислород в покрытиях присутствует в поверхностно-оксидном или абсорбированном состоянии

Повышение  $t_{\text{осажд.}}$  с 300 до 330°C приводит к увеличению содержания Co (до 93.5 ат. %) в образцах **29-32** и к повышению степени их кристалличности (рис. 55а-г). Оба эти фактора, среди других, оказывают значимое влияние на магнитные и

электрофизические характеристики покрытий. Со-содержащие покрытие с низким электросопротивлением ( $7 \cdot 10^{-8}$  Ом·м) и величинами намагниченности ( $M_r = 150$  ед/см<sup>3</sup>,  $M_s = 175$  ед/см<sup>3</sup>) получено при  $t_{\text{осажд.}} = 330^\circ\text{C}$  (образец **32**). При температуре выше  $330^\circ\text{C}$  наблюдается изменение микроструктуры покрытия (рис. 55д), что, по-видимому, приводит к ухудшению намагниченности образца **33**.

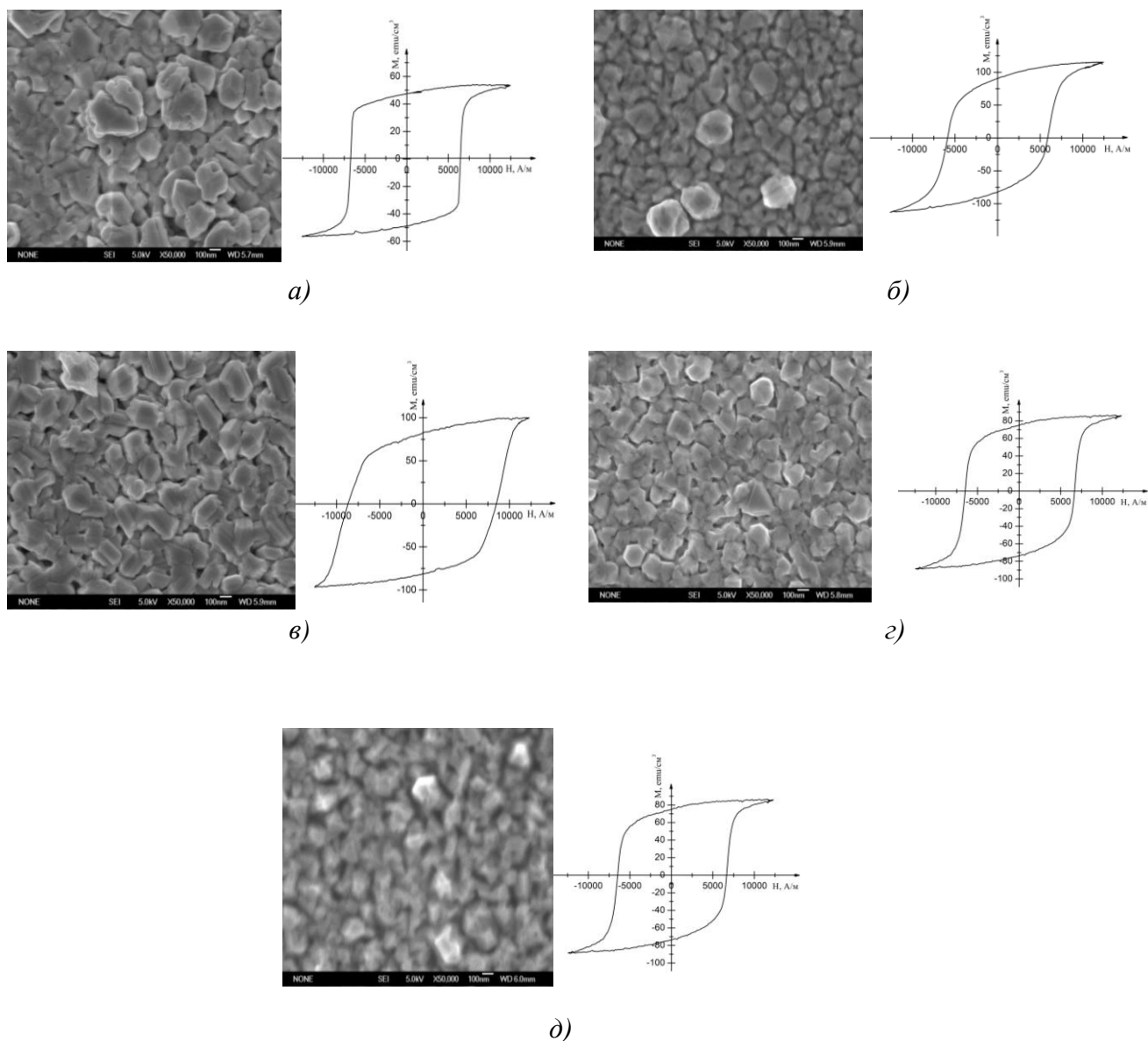


Рис.55. СЭМ изображения поверхности и петли гистерезиса пленок Со: образец **29** (а), образец **30** (б), образец **31** (в), образец **32** (г), образец **33** (д)

При изменении температуры осаждения величины коэрцитивной силы ( $H_c$ ) Со-содержащих покрытий лежат в диапазоне 5800-8600 А/м. По-видимому, одним из факторов, оказывающих влияние на величины коэрцитивной силы ( $H_c$ ) образцов Со (табл. 35), является степень текстурированности образцов. Максимальной величиной

$H_c = 8600$  А/м характеризуется образец **31**, имеющий, по данным РФА, наиболее выраженную текстуру (максимальную высоту дифракционного пика 111) (рис 52б).

#### 4.7.2. Влияние температуры испарителя на магнитные свойства кобальтсодержащих покрытий

Ранее было обнаружено, в интервале температур осаждения 300-340°C, образец с наилучшими магнитными характеристиками (образец 32) был получен при температуре осаждения  $t_{\text{осажд.}} = 330^\circ\text{C}$ .

Проведена серия экспериментов по осаждению Со-содержащих покрытий из  $\text{Co}(\text{Meii-асас})_2$  при выбранной температуре осаждения, варьируя  $t_{\text{исп.}} = 120\text{-}155^\circ\text{C}$  (табл. 36).

Таблица 36

Условия осаждения и характеристики Со-содержащих покрытий полученных из  $\text{Co}(\text{Meii-асас})_2$  в аналогичных условиях при различных  $t_{\text{исп.}}$

№	$t_{\text{исп.}},$ С	Доля., Со ат.%,*	Фазовый состав	Толщина, нм	Размер зерна, нм (АСМ)	$\rho \cdot 10^{-8},$ Ом·м	$H_c,$ А/м	$M_r, M_s,$		$K_p$
								emu/cm <sup>3</sup>		
34	120	85	ГПУ-Со + ГЦК-Со	40	54	46	7500	10	15	0.67
35	125	84		105	58	484	7000	6	10	0.60
36	130	88		124	103	119	8000	58	62	0.93
37	135	86		330	165	90	7000	45	64	0.70
38	140	94	ГЦК-Со	250	123	12	3750	60	70	0.86
39	145	88	ГПУ-Со + ГЦК-Со	190	400	21	7500	50	65	0.76
40	150	90		130	250	10	6500	200	250	0.80
41	155	92		100	50	7	1700	330	450	0.73

\*Данные ЭДСА

Образцы **34** и **35**, полученные при температурах 120-125°C, обладают низкими значениями  $M_s$  и  $M_r$  и высокими значениями  $\rho$  (рис. 56а,б). Повышение температуры испарителя до 130°C приводит к заметному росту среднего размера зерна и толщины образца **36**, и сопровождается увеличением величин  $M_s$  и  $M_r$ . Необходимо отметить, что в исследуемом образце **36** зерна имеют вицинальную поверхность (рис. 56в) и  $K_p$  близкий к 1. При дальнейшем увеличении температуры до 135°C (рис. 56г) величины намагниченности практически не изменяются, но отмечается понижение величины

электросопротивления (образец 37). Наблюдается существенное уменьшение величины  $H_c$  в случае образца 38, при этом величины остаточной намагниченности и намагниченности насыщения незначительно увеличиваются, а показатель  $K_p$  составляет 0.86 (рис. 56д).

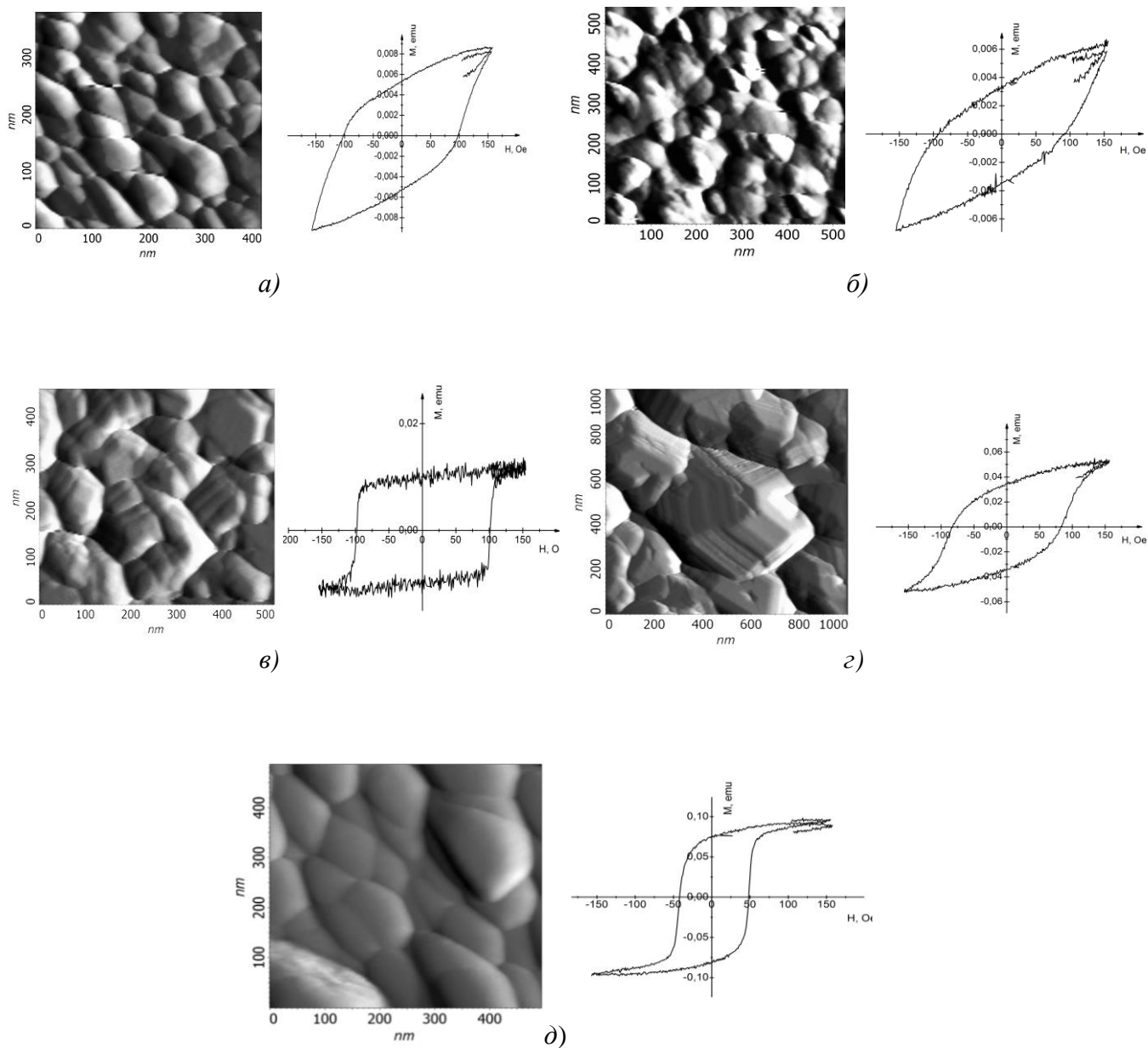


Рис.56. АСМ изображения поверхности и петли гистерезиса пленок Со: образец 34 (а), образец 35 (б), образец 36 (в), образец 37 (г) и образец 38 (д)

Дальнейшее повышение  $t_{исп.} > 145^{\circ}\text{C}$ , по-видимому, сопровождается изменением механизма роста покрытий, что приводит к уменьшению толщин и размеров зерен в образцах 40, 41 (рис. 57). При этом наблюдается скачкообразное увеличение величин намагниченности и уменьшение величин коэрцитивной силы.

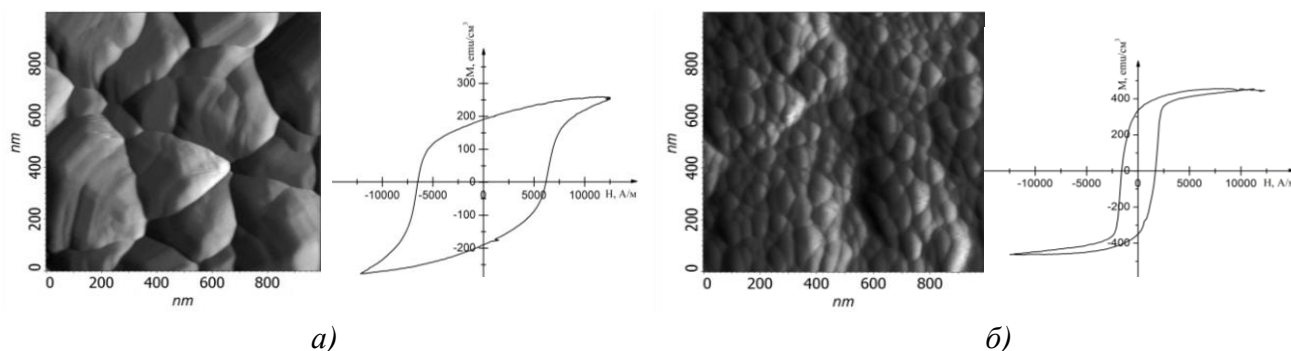


Рис.57. АСМ изображения поверхности и петли гистерезиса пленок Со:

образец 40 (а) и образец 41 (б)

Определены условия, обеспечивающие получение магнитомягких покрытий металлического кобальта ( $H_c = 1700$  А/м,  $M_r = 330$  и  $M_s = 450$   $\text{emu}/\text{cm}^3$ ) (рис. 57б). Величины  $H_c$  образцов **38** и **41** несколько ниже аналогичных, представленных в литературе ( $H_c = 5000\text{-}38000$  А/м) для слоев Со, осажденными из  $\text{Co}(\text{Cr})(\text{CO})_2$  методом МOCVD [171, 172]. Использование  $\text{Co}(\text{Meii-асас})_2$  в качестве предшественника позволило получить металлические покрытия с содержанием Со в них до 95%. Для сравнения в образцах, полученных из  $\text{Co}(\text{Cr})(\text{CO})_2$ , содержание Со составляет 90-98% [171]. Необходимо отметить, что чистота слоев Со является одним из ключевых факторов, оказывающих влияние на величины намагниченности свойства пленок. Измеренные нами значения величин намагниченности сравнимы с литературными данными для Со-содержащих покрытий, полученных методом МOCVD, ( $M_s = 650$   $\text{emu}/\text{cm}^3$ ) в работе [163].

Накопленный опыт в области осаждения магнитных покрытий кобальта и установленные взаимосвязи между режимами осаждения и характеристиками полученных металлических пленок позволят нам разработать МOCVD процессы получения многокомпонентных кобальтсодержащих композиционных слоев, обладающих перспективными магнитными свойствами.

#### 4.8. Осаждение биметаллических слоев $\text{Co}_x\text{Pt}_{(1-x)}$

Проведены МOCVD эксперименты по формированию слоев  $\text{Co}_x\text{Pt}_{(1-x)}$  из  $\text{Co}(\text{Meii-асас})_2$  и фторсодержащих  $\beta$ -дикетонатов Pt(II) –  $\text{Pt}(\text{hfac})_2$ ,  $\text{Pt}(\text{tfac})_2$  путем соосаждения из двух источников, а также при ламинатном осаждении в манере «слой-на-слой». Параметры экспериментов приведены в табл. 37. Выбор условий осаждения осуществлялся на основе результатов, представленных в 4.4-4.5, 4.7 а также исходя из литературных данных, посвященных исследованию процессов получения платиновых слоев из  $\beta$ -дикетонатов Pt(II) [220].

По данным РФА, полученные образцы до отжига содержат фазы ГЦК-Со и ГЦК-Рт ( $2\theta = 39.7^\circ(111), 46.6^\circ(200), 67.7^\circ(220)$ ), а также аморфные углеродсодержащие фазы. Установлено, что после длительного отжига (24-48 часов) при  $600^\circ\text{C}$  в вакууме слои представляют собой твердые растворы  $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$  на основе ГЦК решетки. Для биметаллических слоев, полученных соосаждением, доля Со варьируется от 75 до 90 ат.%, для слоев, полученных при ламинатном осаждении – в более широком диапазоне от 10 до 80 ат.% (табл. 37).

Таблица 37

Параметры осаждения и характеристики биметаллических слоев  $\text{Co}_x\text{Pt}_{(1-x)}$

Соосаждение			Ламинатное осаждение	
(H <sub>2</sub> – 2 л/ч), (Ar – 1 л/ч), $p = 50$ Торр, подложки Si(100), время осажд. 4ч			Слои Со осаждали на Si(100) при: $t_{\text{исп.}} = 130\text{-}150^\circ\text{C}$ , $t_{\text{осажд.}} = 330^\circ\text{C}$ (H <sub>2</sub> – 4 л/ч), (Ar – 1 л/ч), $p = 760$ Торр, время осажд. 2 ч	
			Слои Pt осаждали из Pt(hfac) <sub>2</sub> на подслое Со при: $t_{\text{исп.}} = 60^\circ\text{C}$ , $t_{\text{осажд.}} = 300^\circ\text{C}$ , (H <sub>2</sub> – 1 л/ч), (Ar – 2 л/ч), $p = 10^{-2}$ Торр, время осажд. 20, 60 мин	
Условия осаждения		$x$ в $\text{Co}_x\text{Pt}_{(1-x)}$	Условия осаждения	
$t_{\text{исп.}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{осажд.}}, ^\circ\text{C}$		$x$ в $\text{Co}_x\text{Pt}_{(1-x)}$	
130°C (Со)	320	<b>0.85</b>	Со ( $t_{\text{исп.}} = 130^\circ\text{C}$ , $t_{\text{осажд.}} = 330^\circ\text{C}$ ) + Pt (20мин)	
60°C (Pt(hfac) <sub>2</sub> )	330	<b>0.9</b>	Со ( $t_{\text{исп.}} = 140^\circ\text{C}$ , $t_{\text{осажд.}} = 330^\circ\text{C}$ ) + Pt (20мин)	
130°C (Со)	320	<b>0.75</b>	Со ( $t_{\text{исп.}} = 140^\circ\text{C}$ , $t_{\text{осажд.}} = 330^\circ\text{C}$ ) + Pt (60мин)	
130°C (Pt(tfac) <sub>2</sub> )	330	<b>0.85</b>	Со ( $t_{\text{исп.}} = 150^\circ\text{C}$ , $t_{\text{осажд.}} = 330^\circ\text{C}$ ) + Pt (20мин)	

Определены параметры, позволяющие получать композиционные слои, близкие по составу к интерметаллидам  $\text{Co}_3\text{Pt}$  и  $\text{CoPt}$  (рис. 58). Таким образом, показана возможность получения биметаллических слоёв, в которых, в зависимости от способа формирования и условий осаждения, доля Со варьируется от 10 до 90 ат.%.

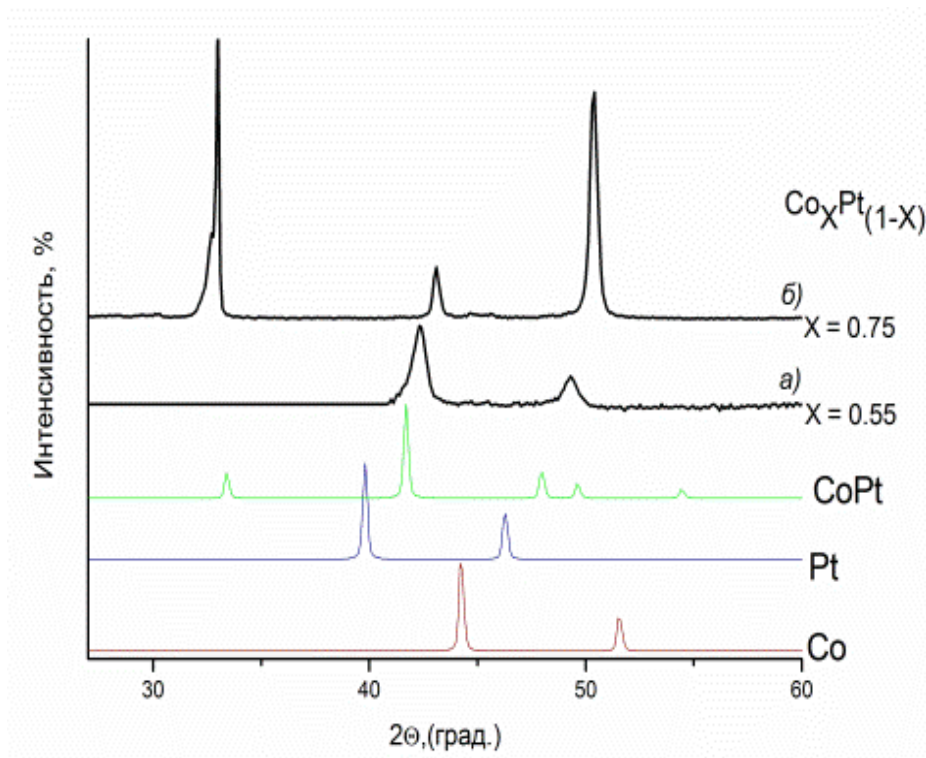


Рис.58. РФА биметаллических слоев после отжига полученных при ламинатном осаждении (а), соосаждении (б) (табл. 37)

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны и модифицированы методы синтеза хелатов Ni(II) и Co(II) с различной комбинацией O,N-донорных атомов в лигандах. Впервые с высокими выходами (до 90%) получены 7 аддуктов β-дикетонатов металлов с пропилендиамином: M(pda)(L)<sub>2</sub> (L = acac<sup>-</sup>, tfac<sup>-</sup>, tmhd<sup>-</sup>, ptac<sup>-</sup>, hfac<sup>-</sup>); Ni(dmpda)(tmhd)(<sup>t</sup>BuCOO); 3 иминокетонатных хелата Co(i-tmhd)<sub>2</sub> и M(Mei-tmhd)<sub>2</sub>, 2 соединения с основанием Шиффа M(dmpda(acac)<sub>2</sub>). В процессе синтеза аддуктов Ni(II) выделены и идентифицированы промежуточные продукты [Ni(pda)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и Ni(pda)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Все синтезированные соединения охарактеризованы методами элементного анализа, ИК-, <sup>13</sup>C ЯМР-спектроскопии, по данным масс-спектрометрии в газовой фазе комплексы являются мономерами.

2. Проведен рентгеноструктурный анализ 17 комплексов Ni(II) и Co(II). Все соединения имеют молекулярную структуру. Обнаружено, что основное влияние на кристаллохимические характеристики оказывает тип заместителей (терминальных и при донорных N атомах): в ряду аддуктов металлов введение электроноакцепторных заместителей приводит к уменьшению длин связей M-N и к увеличению межмолекулярных водородных контактов; в ряду комплексов Ni(II) и Co(II) с иминокетонатными и дииминными лигандами введение метильных заместителей при донорных атомах азота сопровождается удлинением хелатных расстояний и изменением характера упаковки.

3. Методами ТГ/ДТА для 15-ти хелатов Ni(II) и Co(II) в инертной атмосфере установлено, что большинство соединений переходит в газовую фазу без разложения. Построены качественные ряды летучести; показано, что наиболее летучими соединениями являются иминокетонаты и аддукты металлов с пропилендиамином, наименее – хелаты с основаниями Шиффа. Методом ДСК для ряда комплексов Ni(II) и Co(II) определены термодинамические параметры процессов плавления.

4. Впервые измерены температурные зависимости давления насыщенного пара и рассчитаны термодинамические параметры процессов парообразования для 6-ти комплексов Ni и 3-х комплексов Co. Показано, что вариация терминальных заместителей приводит к увеличению давления пара на ~2 порядка. Введение метильных заместителей при донорных атомах азота сопровождается увеличением давления пара на ~0,5-1,5 порядка. Природа центрального атома оказывает меньшее влияние: при переходе от соединений Ni(II) к аналогичным соединениям Co(II) давление пара хелатов увеличивается в 2 раза.

5. Методом масс-спектрометрии и DFT расчетов определены продукты и предложены механизмы распада паров  $\text{Ni(pda)(hfac)}_2$  и  $\text{Ni(pda)(tmhd)}_2$ . Показано, что пары  $\text{Ni(pda)(hfac)}_2$  могут фрагментировать с отщеплением  $\beta$ -дикетонатного лиганда по радикальному механизму, разложение паров  $\text{Ni(pda)(tmhd)}_2$  сопровождается выделением нейтрального лиганда.

6. Методом MOCVD в широком интервале экспериментальных параметров из  $\text{Ni(dmpda(acac)}_2)$ ,  $\text{Ni(pda)(hfac)}_2$ ,  $\text{Ni(pda)(tfac)}_2$ ,  $\text{Ni(pda)(tmhd)}_2$  и  $\text{Ni(i-tmhd)}_2$  получены Ni-содержащие слои. Определены условия формирования металлических Ni слоев. Методами СЭМ/ЭДСА показано, что покрытия, осажденные в аналогичных условиях из различных типов предшественников, имеют различную структуру и морфологию поверхности: слои обладают столбчатой, рыхлой или зернистой структурой, размеры кристаллитов отличаются ~ в 2 раза.

7. Проведены MOCVD эксперименты по осаждению металлсодержащих покрытий в атмосфере водорода из  $\text{Co(Meii-acac)}_2$  и  $\text{Co(pda)(hfac)}_2$ . Покрытия, полученные из  $\text{Co(Meii-acac)}_2$  в интервале температур осаждения 300–420°C и из  $\text{Co(pda)(hfac)}_2$  – в интервале 270–300°C, содержат фазы ГЦК-Co, ГПУ-Co и аморфные углеродсодержащие фазы. Дальнейшее повышение температуры до 330°C приводит к появлению в покрытиях, полученных из  $\text{Co(pda)(hfac)}_2$ , фазы CoO. Определены параметры осаждения пленок Co, обладающих высокими значениями величин намагниченности ( $M_r = 330$  и  $M_s = 450$  етл/см<sup>3</sup>).

8. Получены слои состава  $\text{Co}_x\text{Pt}_{(1-x)}$  из  $\text{Co(Meii-acac)}_2$  и  $\text{Pt(hfac)}_2$ ,  $\text{Pt(tfac)}_2$  путем соосаждения из двух источников, а также при ламинатном осаждении. По данным РФА обнаружено, что биметаллические слои после отжига являются твердыми растворами. Для биметаллических слоев, полученных соосаждением, доля Co варьируется от 75 до 90 ат.%; для слоев, полученных при ламинатном осаждении – в более широком диапазоне от 10 до 80 ат.%.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Сыркин В. Г. Химия и технология карбонильных материалов. – М.: Химия, 1972. – 240 с.
- [2] Коттон Ф., Уилкенсон Дж. Современная неорганическая химия т.3. – М.: Мир, 1969. – 412 с.
- [3] Сыркин В.Г. Карбонилы металлов. – М.: Химия, 1983. – 496 с.
- [4] Бочвар Д.А., Гамбарян Н.П., Соколик Р.А, Юрьева Л.П., Рыбинская М.И., Рыбин Л.В., Никитина Т.В., Перевалова Э.Г., Крицкая И.И. Методы Элементоорганической химии. Типы металлоорганических соединений переходных металлов. Книга 1. – М.: Наука, 1975. – 540 с.
- [5] Разуваев Г.А., Грибов Б.Г., Домрачев Г.А., Саламатин Б. А. Металлоорганические соединения в электронике. – М. Наука, 1977. – 479с.
- [6] Fischer E.O., Pfab W. Zur Kristallstruktur der Di-Cyclopentadienyl-Verbindungen des zweiwertigen Eisens, Kobalts und Nickels // Z. Naturforsch. – 1952. – В. 7. – P. 377-379.
- [7] Wilkinson G., Cotton F.A., Birmingham J.M. On manganese cyclopentadienide and some chemical reactions of neutral bis-cyclopentadienyl metal compounds // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1956. – V. 2. – P. 95-113.
- [8] Herrman W.A. Synthetic Method of Organometallic and Inorganic Chemistry // Transition metals part.1. – 2000. – V. 2. – P. 13-19.
- [9] Протопопова В.С. Закономерности химического осаждения никельсодержащих слоев из бис-(этилциклопентадиенил) никеля: Автореферат на соискание ученой степени кандидата химических наук: 02.00.21/ В.С Протопопова Санкт-Петербургский государственный политехнический университет. – Санкт-Петербург., 2013. – 20с.
- [10] Salzer A., Herrman W.A. Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chem. – Stuttgart. New. York, 1996. – 307p.
- [11] McClellan W.R., Hochm H.H., Cripps H.N., Mutterties E.L., Howck B.H.  $\pi$ -Allyl Derivatives of Transition Metals // J.Am.Chem.Soc. – 1961 – V. 83. – P. 1601-1607.
- [12] Kada T., Ishikawa M., Machida H., Ogura A., Ohshita Y., Soai K. Volatile CVD precursor for Ni film: cyclopentadienylallylnickel // J. Cryst. Growth. – 2005. – V. 275. – P. 1752-1758.
- [13] Georgi C., Hildebrandt A., Tuchscherer A., Oswald S., Lang H. Hexacarbonyl (Trimethylsilyl Ethyne) Dicobalt as MOCVD Precursor for Thin Cobalt Layer Formation // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2013. – V. 639. – P. 2532-2535.
- [14] Dickson R.S., Yin P., Ke M., Glein J.J., Deacon B. The Assessment of some Cobalt and Cobalt Tellurium complexes for MOCVD Applications // Polyhedron. – 1996. – V. 15. – P. 2237-2245.
- [15] Эльшенбройх К. Металлоорганическая химия. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. – 746с.
- [16] Nixon J.F. The Chemistry of Phosphorus-Fluorine Compounds. Part VIII.1 Synthesis and Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Tetrakisfluorophosphine Derivatives of Zerovalent Nickel // J. Chem. Soc. (A). – 1967. – P. 1136-1139.
- [17] Ohshita Y., Ishikawa M., Kada T., Machida H., Ogura A. Ni Thin Film Deposition from Tetrakis(trifluorophosphine)-Nickel // Jpn. J. Appl. Phys. – 2005. – V. 44. – P. L315-L317.
- [18] Choi H., Park S., Kim T.H. Novel Nickel Precursors for Chemical Vapor Deposition // Chem. Mater. – 2003. – V. 15. – №.20. – P. 3735-3738.
- [19] Choi H., Park S. Liquid Cobalt (I) Hydride Complexes as Precursors for Chemical Vapor Deposition // Chem. Mater. – 2003. – V. 15. – P. 3121-3124.
- [20] Hope H., Olmstead M.M., Murray B.D., Power P.P. Syntheses and x-ray structures of the lithium, nickel, and cobalt complexes  $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Ni}(\text{NPh}_2)_3] \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_8$ ,  $[\{\text{Ni}(\text{NPh}_2)_2\}_2]$  and  $[\{\text{Co}(\text{NPh}_2)_2\}_2]$ : structural characterization of three coordinate first row  $d^7$  and  $d^8$  complexes // J. Am. Chem. Soc. – 1985. – V. 107. – P. 712-713.

- [21] Chen H., Bartlett R.A., Dias H.V.R., Olmstead M.M., Power P.P. The use of very crowded silylamide ligands  $-N(SiMe_nPh_{3-n})_2$  ( $n = 0, 1, \text{ or } 2$ ) to synthesize crystalline, two-coordinate, derivatives to manganese(II), iron(II), and cobalt(II) and the free ion  $[Ph_3SiNSiPh_3]$  // *J. Am. Chem. Soc.* – 1989. – V. 111. – P. 4338-4345.
- [22] Andersen R.A., Faegri Jr.K., Green J.C., Haaland A., Lappert M.F., Leung W.P., Rypdal K. Synthesis of bis[bis(trimethylsilyl)amido]iron(II). Structure and bonding in  $M[N(SiMe_3)_2]_2$  ( $M = \text{manganese, iron, cobalt}$ ): two-coordinate transition-metal amides // *Inorg. Chem.* – 1988. – V. 27. – P. 1782-1786.
- [23] Pandaa A., Stender M., Olmstead M.M., Klavins P., Power P.P. Reactions of  $M\{N(SiMe_3)_2\}_2$  ( $M = \text{Mn, Fe or Co}$ ) with pyridine and 4,4'-bipyridyl: structural and magnetic studies // *Polyhedron.* – 2003. – V. 22. – P. 67-73.
- [24] Ellison J.J., Power P.P., Shoner S.C. First examples of three-coordinate manganese(III) and cobalt(III): synthesis and characterization of the complexes  $M[N(SiMe_3)_2]_3$  ( $M = \text{Mn or Co}$ ) // *J. Am. Chem. Soc.* – 1989. – V. 111. – P. 8044-8045.
- [25] Murray B.D., Power P.P. Three-coordinate metal amides of manganese(II) and cobalt(II): synthesis and x-ray structure of the first tris(silylamide) of manganese and the x-ray crystal structures of  $[M_2(N(SiMe_3)_2)_4]$  ( $M = \text{Mn, Co}$ ) // *Inorg. Chem.* – 1984. – V. 23. – P. 4584-4586.
- [26] Сыркин В. Г. CVD-метод. Химическая парофазная металлизация. – М.: Наука, 2000. – 496 с.
- [27] Fischer E.O. Über Cyclopentadien-Komplexe des Eisen und des Kobalts // *Angew. Chem.* – 1952. – V. 64. – P. 620-626.
- [28] Fackler J.P. Metal  $\beta$ -ketoenolate complexes // *Prog. Inorg. Chem.* – 1966. – V. 7. – P. 362-391.
- [29] Игуменов И.К. Термохимическое исследование некоторых комплексов никеля и меди: Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук: 02.00.01/ И.К. Игуменов Академия наук СССР Институт неорганической химии. – Новосибир., 1973. – 112с.
- [30] Чумаченко Ю.В. Тензиметрическое изучение летучих  $\beta$ -дикетонатов металлов: Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук: 02.00.01/ Ю.В. Чумаченко Академия наук СССР Институт неорганической химии. – Новосибир., 1979. – 156с.
- [31] Cotton F.A., Soderberg R.H. Absorption Intensities and Electronic Structures of Tetrahedral Cobalt(II) Complexes // *J. Am. Chem. Soc.* – 1962. – V. 84. – P. 872–873.
- [32] Fackler J.P., Cotton F.A. Electronic structure and molecular association of some bis-( $\beta$ -diketone) nickel complexes // *J. Am. Chem. Soc.* – 1960. – V. 82. – P. 5005-5006.
- [33] Спицин В.И.  $\beta$ -дикетонаты металлов. – М.: Наука, 1978. – 195 с.
- [34] Пешкова В.М., Мельчакова Н.В.  $\beta$ -дикетоны. – М.: Наука, 1986. – 275 с.
- [35] Levine R., Conroy J.A., Adams J.T., Hauser C.R. The Acylation of Ketones with Esters to Form  $\beta$ -Diketones by the Sodium Amide Method // *J. Am. Chem. Soc.* – 1945. – V. 67. – P. 1510-1512.
- [36] Игуменов И. К, Чумаченко Ю. В., Земское С. В. Проблемы химии и применения бета-дикетонатов металлов. – М.: Наука, 1982. – 120с.
- [37] Chu D.T.W., Hucking S.N. Silylation of  $\beta$ -diketones and amination of  $\beta$ -triketones // *Can. J. Chem.* – 1980. – V. 58. – P. 138-142.
- [38] Abrahams F.B., Hoskins B.F., McFadyen D.W., Perrin L.C. Tris(3-methyl-2,4-pentanedionato-O,O')cobalt(III) // *Acta Cryst. C.* – 1998. – V. 54. – P. 1807-1809.
- [39] Johnston D.H., Brangham J.T., Rapp C.D. (8-Amino-quinoline- $\kappa(2)N,N'$ )bis-(1,1,1,5,5,5-hexa-fluoro-pentane-2,4-dionato- $\kappa(2)O,O'$ )cobalt(II) // *Acta Cryst. E.* – 2012. – V. 68. – P. 312-313.

- [40] Zhang H., Li B., Sun J., Clerac R., Dikarev E.V. Fluorinated  $\beta$ -Diketonates of the First Row Divalent Transition Metals: New Approach to the Synthesis of Unsolvated Species // *Inorg. Chem.* – 2008. – V. 47. – P. 10046-10052.
- [41] Yoshi K.S., Pathar V.N. Metal chelates of fluorinated 1,3-diketones and related compounds // *Coord. Chem.Revs.* – 1977. – V. 22. – P. 37-122.
- [42] Yoshida I., Kobayashi H., Ueno K. Nickel(II) complexes of 1,5-dialkyl-2,4-pentanediones // *Bull. Chem. Soc. Japn.* – 1972. – V. 45. – P. 1411-1417.
- [43] Yoshida I., Kobayashi H., Ueno K. Cobalt(II) and -(III) Complexes of 1,5-Dialkylpentane-2,4-diones // *Bull. Chem. Soc. Japn.* – 1972. – V. 45. – P. 2768-2773.
- [44] Gulino A., Fiorito G., Fragala I. Deposition of thin films of cobalt oxides by MOCVD // *J. Mater. Chem.* – 2003. – V. 13. – P. 861-865.
- [45] Morris M.L., Moshier R.W., Sievers R.E. Infrared Spectra of Metal Chelate Compounds of Hexafluoroacetylacetone // *Inorg. Chem.* – 1962. – V. 2. – P. 411-412.
- [46] Vreshch V.D., Yang J.H., Zhang H., Filatov A.S., Dikarev E.V. Monomeric Square-Planar Cobalt(II) Acetylacetonate: Mystery or Mistake? // *Inorg. Chem.* – 2010. – V. 49. – P. 8430-8434.
- [47] Soldatov D.V., Henegouwen A.T., Enright G.D., Ratcliffe C.I., Ripmeester J.A. Nickel(II) and Zinc(II) Dibenzoylmethanates: Molecular and Crystal Structure, Polymorphism, and Guest- or Temperature-Induced Oligomerization // *Inorg. Chem.* – 2001. – V. 40. – P. 1626-1636.
- [48] Oglezneva I.M., Fomin É.S., Mazalov L.N., Zharkova G.I. IR Spectra of Ni(AA)<sub>2</sub> and Ni(TFA)<sub>2</sub> in Chloroform. Quantum-Chemical Simulation of Interaction between Ni(TFA)<sub>2</sub> and CHCl<sub>3</sub> // *J Struct. Chem.* – 2002. – V. 43. – P. 519-522.
- [49] Ahmed M.A.K., Fjellvag H., Kjekshus A., Dietzel P.D.C. Mixed Ligand Complexes of Cobalt(II) – Synthesis, Structure, and Properties of Co<sub>4</sub>(thd)<sub>4</sub>(OEt)<sub>4</sub> // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2007. – V. 633. – P. 1371-1381.
- [50] 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. – P. 1200-1207.
- [51] Lerach J.O., Zeller M., Leskiw B.D. trans-dimethanol bis(1,1,1-trifluoro-5,5-dimethylhexane-2,4-dionato)cobalt(II) // *Acta Cryst. E.* – 2007. – V. 63. – P. 2639.
- [52] Hunter G.O., Zeller M., Leskiw B.D. cis-[Aqua/methanol(0.45/1.55)](1,1,1-trifluoro-5,5-dimethylhexane-2,4-dionato)nickel(II) // *Acta Cryst. E.* – 2009. – V. 65. – P. 1476-1477.
- [53] Kruger G.J., Reynhardt E.C. New investigation of the structure of tris-acetylacetonatocobalt(III) // *Acta Cryst. B.* – 1974. – V. 30. – P. 822-823.
- [54] Ahmed M.A.K., Fjellva H., Kjekshus A., Dietzel P.D.C. Syntheses, Structures, and Polymorphism of  $\beta$ -Diketonato Complexes – Co(thd)<sub>3</sub> // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2008. – V. 634. – P. 247-254.
- [55] Yoshida I., Kobayashi H., Ueno K. Differential thermal analysis of some transition metal chelates of 1,5-Dialkylpentane-2,4-diones // *Bull. Chem. Soc. Japn.* – 1974. – V. 47. – P. 2203-2207.
- [56] Гуревич М.З., Сас Т.М., Лебедева Н.Е., Зеленцов В.В., Стенин Б.Д. Термическая устойчивость ацетилацетонатов некоторых переходных металлов // *Журн. Неорг. Химии* – 1972. – Т. 17. – №2. – С. 452-458.
- [57] Гуревич М.З., Сас Т.М., Зеленцов В.В., Стенин Б.Д., Мазепова Н.Е. Влияние фторзамещения в лиганде на термическую устойчивость  $\beta$ -дикетонатов переходных металлов // *Журн. Неорг. Химии* – 1975. – Т. 20. – №2. – С. 452-458.
- [58] Graddon D.P., Mockler G.M. Nickel(II) complexes of some o-hydroxyarylcarbonyl compounds // *Aust. J. Chem.* – 1967. – V. 20. – P. 21-33.
- [59] Bailesa R.H., Calvin N.D.M. The Oxygen-carrying Synthetic Chelate Compounds. VII. Preparation // *J. Am. Chem. Soc.* – 1947. – V. 69. – P. 1888-18893.

- [60] Lyle F.K.C., Morosin B., Lingafelter E.C. Anhydrous bis-salicyl aldehydato-nickel // *Acta Cryst.* – 1959. – V. 12. – P. 938-939.
- [61] Pfluger C.E., Hont P.K., Harlow R.L. Crystal and molecular structure of dimethanolbis(salicylaldehydato)cobalt(II),  $C_{16}H_{18}CoO_6$  // *J. Cryst. Mol. Struct.* – 1974. – V. 4. – P. 55-58.
- [62] Arockiasamy S., Mallika C., Sreetharan O.M., Raghunathan V.S., Nagaraja K. S. Precursor development, characterization and evaluation of sublimation enthalpies of novel volatile complexes of nickel // *Inorg. Chim. Acta.* – 2009. – V. 362. – P. 1977-1983.
- [63] Arockiasamy S., Sreedharan O.M., Mallika C., Raghunathan V.S., Nagaraja K. S. Development, characterisation and rapid evaluation of standard enthalpies of vaporization and fusion of volatile Bis(N-R-salicylalimine)nickel(II) (n-R=methyl to pentyl) complexes for its MOCVD applications // *Chem. Engin. Sci.* – 2007. – V. 62. – P. 1703-1711.
- [64] Takahashi Y., Hayashi H. Aminoalkoxide sol-gel coating of transition metal oxide films // *J. Non-Crystalline Solids.* – 1992. – V. 147-148. – P. 346-349.
- [65] Bradley D.C., Mehrotra R.C., Rothwell I.P., Singh A. *Alkoxo and Aryloxo Derivatives of Metals*, Academic Press, New York, 2001 –731p.
- [66] Hubert-Pfalzgraf L.G., Kessler V.G., Vaissermann J. Soluble Ni alkoxides based on dimethylaminoisopropoxide ligands: molecular structure of  $[Li(PriOH)Ni(\eta^2-OR)_2Cl]_2$  and of *cis*- $NiCl_2(ROH)_2(RCHMeCH_2NMe_2)$  // *Polyhedron.* – 1997. – V. 16. – P. 4197-4203.
- [67] Werndrup P., Gohil S., Kessler V.G., Kritikos M., Hubert-Pfalzgraf L.G. Synthesis, characterization and molecular structures of homo- and heterometallic nickel(II) aminoalkoxides  $Ni(\eta^2-ORN)_2$  and  $Ni(Ni_{0.25}Cu_{0.75})_2(\mu^3-OH)(\mu-OAc)(\eta^1-OAc)_2(\eta,\mu^2-ORN)_2(\eta^2-RNOH)$  ( $RN=CHMeCH_2NMe_2$ ) // *Polyhedron.* – 2001. – V. 20. – P. 2163-2169.
- [68] Kalutarage L.C., Martin Ph.D., Heeg M.J., Winter C.H. Volatile and Thermally Stable Mid to Late Transition Metal Complexes Containing  $\alpha$ -Imino Alkoxide Ligands, a New Strongly Reducing Coreagent, and Thermal Atomic Layer Deposition of Ni, Co, Fe, and Cr Metal Films // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – V. 135. – P. 12588-12591.
- [69] Karunarathne M.C., Knisley T.J., Tunstall G.S., Heeg M.J., Winter C.H. Exceptional thermal stability and high volatility in mid to late first row transition metal complexes containing carbonyl ligands // *Polyhedron.* – 2013. – V. 52. – P. 820-830.
- [70] Ishikawa H.N., Yamada S. The Preparation and the Co-ordination Chemistry of Cobalt Complexes with Schiff Bases Derived from Salicylaldehyde and Alkyl Amines // *Bull. Chem. Soc.* – 1964. – V. 37. – P. 1154-1160.
- [71] Chakravorty A., Holm R.H. Identification of the Geometrical Isomers of Some Tris-Chelate Cobalt(III) Complexes by Nuclear Resonance // *Inorg. Chem.* – 1964. – V. 3. – P. 1521-1524.
- [72] Iccopineri L., Paoletti P., Re G.E. Studies in Coördination Chemistry. I. The Effect of Solvents on Some Bis-(N-alkylsalicylalimine)-nickel(II) Complexes // *J. Am. Chem. Soc.* – 1957. – V. 79. – P. 4062-4067.
- [73] Arockiasamy S., Sreedharan O.M., Mallika C., Raghunathan V.S., Nagaraja K.S. Development, characterisation and rapid evaluation of standard enthalpies of vaporization and fusion of volatile Bis(N-R-salicylalimine)nickel(II) (n-R=methyl to pentyl) complexes for its MOCVD applications // *Chem. Engin. Sci.* – 2007. – V. 62. – P. 1703-1711.
- [74] Bahrón H., Larkworthy L.F., Marécaux A., Povey D.C., Smith G.W. Structures of bis(N-n-butylsalicylideneiminato)cobalt(II) and bis(N-tert-butylsalicylideneiminato)cobalt(II) complexes and reactivity towards oxygen and nitric oxide // *J. Chem. Cryst.* – 1994. – V. 24. – P. 145-150.
- [75] Arockiasamy S., Johnson M.G., Mallika C., Sreedharan O.M., Nagaraja K.S. Spectral characterisation of five volatile bis(N-R-salicylalimine)nickel(II) (where n-R =methyl to pentyl) complexes and single crystal study on methyl analogue // *Mater. Chem. Phys.* – 2009. – V. 114. – P. 456-461.

- [76] Sacconpi L., Paoletti P., Clampolini M. The Existence of Tetrahedral  $\alpha$ -Branched Bis-(R-N-salicylal dimino)-nickel(II) Chelates // *J. Am. Chem. Soc.* – 1963. – V. 85. – P. 413-416.
- [77] Stabnikov P.A., Zharkova G.I., Baidina I.A., Tkachev S.V., Krisyuk V.V., Igumenov I.K. Synthesis and properties of new ketoiminate derivative of 2, 2, 6, 6-tetramethylheptane-3, 5-dionate ligand to prepare volatile CVD precursors // *Polyhedron*. – 2007. – V. 26. – P. 4445-4450.
- [78] Everett G.W., Holml R.H. Studies of the Planar-Tetrahedral Configurational Equilibrium in Solutions of Bis ( $\beta$ -ketoamino)cobalt (II) Complexes // *J. Am. Chem. Soc.* – 1966. – V. 88. – P. 2442-2451.
- [79] Стабников П.А., Кощева О.С., Первухина Н.В., Жаркова Г.И. Структура бис(2-метилимино-3-пентен-4-онато) никеля (II). Свойства кетоиминатов никеля (II) // *Журн. Структур. Химии* – 2014. – Т. 55. – №. 2. – С. 594-597.
- [80] Zharkova G.I., Sysoev S.V., Turgambaeva A.E., Igumenov I.K. Thermal behavior of a series of monomeric Ni(II) complexes with  $\beta$ -iminoketones // *Thermochim. Acta*. – 2013. – V. 560. – P. 7-11.
- [81] Жаркова Г.И., Байдина И.А., Стабников П.А. Новые летучие комплексы Ni(II) и Pd(II) с 2,2,6,6-тетраметил-3-амино-4-гептен-5-оном: Структура и Свойства // *Журн. Структур. Химии* – 2008. – Т. 49. – №. 2. – С. 309-313.
- [82] Жаркова Г.И., Байдина И.А., Громилов С.А., Васильев А.Д. Синтез, Свойства, Кристаллическая и Молекулярная структура новых комплексов Ni(II) со стерически затрудненными метокси- $\beta$ -иминокетонами // *Журн. Структур. Химии* – 2003. – Т. 44. – №. 6 – С. 1046-1053.
- [83] Жаркова Г.И., Байдина И.А., Первухина Н.В., Громилов С.А., Игуменов И.К. Кристаллохимическое исследование летучих Ni(II), Cu(II), и Pd(II) комплексов  $\beta$ -кетоиминов пивалоилтрифторасцетона // *Журн. Структур. Химии* – 2004. – Т. 45. – №. 4. – С. 678-687.
- [84] Байдина И.А., Громилов С.А., Жаркова Г.И. Кристаллическая и Молекулярная структура Ni(II) тран-бис-(1,1,1-трифторо-4-иминопентан-2-оната) // *Журн. Структур. Химии* – 2001. – Т. 42. – №. 4. – С. 648-653.
- [85] Basato M., Faggin E., Tubaro C., Veronese A.C. Volatile square planar  $\beta$ -imino carbonyl enolato complexes of Pd(II) and Ni(II) as potential MOCVD precursors // *Polyhedron*. – 2009. – V. 28. – P. 1229-1234.
- [86] Basato M., Caneva E., Tubar C., Veronese A.C. Coordinating properties of the anionic ligand  $(MeCO)_2C(-)C(X)Me$  ( $X = O$  or  $NH$ ) toward transition metal(II) centers // *Inorg. Chim. Acta*. – 2009. – V. 362. – P. 531-536.
- [87] Thornton D. A. Infrared spectra of metal  $\beta$ -ketoenolates and related complexes // *Coord. Chem. Rev.* – 1990. – V. 104. – P. 173-294.
- [88] Basato M., Bortolussi M., Faggin E., Tubaro C., Veronese A.C. N,O versus O,O coordination in  $\beta$ -imino diketonato complexes: Role of the metal center and the imino substituent // *Inorg. Chim. Acta*. – 2009. – V. 362. – P. 2551-2555.
- [89] Holm R. H. Studies on Ni(II) Complexes. I. Spectra of Tricyclic Schiff Base Complexes of Ni(II) and Cu(II) // *J. Am. Chem. Soc.* – 1960. – V. 82. – P. 5632-5636.
- [90] McCarthy P.J., Hovey R.J, Ueno K., Martell A.E. Inner Complex Chelates. I. Analogs of Bisacetylacetonaethylenediamine and its Metal Chelates // *J. Am. Chem. Soc.* – 1955. – V. 77. – P. 5820-5824.
- [91] Olszewski E.J., Boucher L.J., Oehmke R.W. Amine-Catalyzed Condensation of  $\beta$ -Diketones Using a Metal-Chelate Template // *Inorg. Chem.* – 1963. – V. 2. – P. 661-662.
- [92] Pulkkinen J.T., Laatikainen R., Ahlgrén M.J., Peräkylä M., Vepsäläinen J.J. Conformational flexibility and role of aromatic-aromatic interactions in the crystal packing of the coordination compounds of some novel quadridentate Schiff bases // *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* – 2000. – V. 2. – P. 777-784.

- [93] Premkumar P.A., Pankajavalli R., Sreedharan O.M., Raghunathan V.S., Nagaraja K.S., Mallika C. Determination of vapour pressure and standard enthalpies of sublimation and vapourisation of N,N'-ethylenebis(2,4-pentanedion-iminoato)nickel (II) by a TG-based transpiration method // *Mater. Lett.* – 2004. – V. 58. – P. 2256-2260.
- [94] Arockiasamy S., Premkumar P.A., Pankajavalli R., Sreedharan O.M., Raghunathan V.S., Nagaraja K.S., Mallika C. TG/DTA-based techniques for the determination of equilibrium vapour pressures of N,N'-propylenebis(2,4-pentanedion-iminoato)nickel(II) for CVD applications // *J. Mater. Sci.* – 2006. – V. 41. – P. 3383-3390.
- [95] Charles R.C. Heat stabilities of bisacetylacetonethylenediimine and its metal chelates // *J. Phys. Chem.* – 1961. – V. 65. – I. 3. – P. 3383-3390.
- [96] Kumar K.S.S., Gnanou Y., Champouret Y., Daran J.C, Poli R. Radical Polymerization of Vinyl Acetate with Bis(tetramethylheptadionato)cobalt(II): Coexistence of Three Different Mechanisms // *Chem. Eur. J.* – 2009. – V. 15. – P. 4874- 4885.
- [97] Harding P., Harding D.J., Phonsri W., Saithong S., Phetmung H. Synthesis and electrochemical studies of octahedral nickel  $\beta$ -diketonate complexes // *Inorg. Chim. Acta.* – 2009. – V. 362. – P.78-82.
- [98] Elder R.C. Conformations and crystal packing. The crystal and molecular structure of trans-bis(2,4-pentanedionato)dipyridinecobalt(II),  $\text{Co}(\text{AA})_2(\text{py})_2$  // *Inorg. Chem.* – 1968. – V. 7. – P. 1117-1123.
- [99] Elder R.C. Conformations and crystal packing. The crystal and molecular structure of trans-bis(2,4-pentanedionato)dipyridinenickel(II),  $\text{Ni}(\text{AA})_2(\text{py})_2$  // *Inorg. Chem.* – 1968. – V. 7. – P. 2316-2322.
- [100] Logvinenko V.A., Fedotova N.E., Igumenov I.K. Study of the thermal dissociation of processes of nickel (II) and cobalt (II)  $\beta$ -diketonate adducts // *J. Therm. Anal.* – 1988. – V. 34. – P. 259-268.
- [101] Bandoli G., Barreca D., Gasparotto A., Maccato C., Seraglia R., Tondello Eu., Devi A., Fischer R.A., Winter M. A Cobalt(II) Hexafluoroacetylacetonate Ethylenediamine Complex As a CVD Molecular Source of Cobalt Oxide Nanostructures // *Inorg. Chem.* – 2009. – V. 48. – P. 82-89.
- [102] Zeller A., Herdtweck E., Strassner Th. Thermochemistry, singlet–triplet gap and crystal structure of (tetramethylethylenediamine)nickelbis(acetylacetonate) [(TMEDA)Ni(acac)<sub>2</sub>] // *Inorg. Chem. Commun.* – 2004. – V. 7. – P. 296-301.
- [103] Emmenegger F., Schlaepfer C.W., Stoekli-Evans H., Piccand M., Piekarski H. Chelate Effect in the Gas Phase. The Complexes of Ni(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate)<sub>2</sub> with Bidentate Ligands // *Inorg. Chem.* – 2001. – V. 40. – P. 3884-3888.
- [104] Voutsas G., Keramidas K., Tsiamis C., Themeli M. Steric effects in the structure of mixed-ligand nickel (II) chelates. Crystal and molecular structure of [N,N'-diphenyl-1,2-diaminoethane)-bis(1,1,1,5,5,5,-hexafluoro-2,4-pentanedionato)nickel(II)] // *Z. Kristallog.* – 1995. – V. 210. – P. 1799-1802.
- [105] Pasko S., Hubert-Pfalzgraf L.G., Abrutis A., Vaissermann J. Synthesis and molecular structures of cobalt(II)  $\beta$ -diketonate complexes as new MOCVD precursors for cobalt oxide films // *Polyhedron.* – 2004. – V. 23. – P. 735-741.
- [106] Tanase S., Bouwman E., Reedijk J., Driessen W.L., Ferbinteanu M., Huber M., Mills A.M., Spek A.L. Synthesis and Structural Studies of Two New Base Adducts of Bis(2,4-pentanedionato)cobalt(II) // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2004. – P. 1963-1969.
- [107] Urrutigoity M., Cecutti C., Senocq F., Gorrichon J.P., Gleizes A. Preliminary study of [Ni(en)<sub>3</sub>](CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> and Ni(en)(hfpd)<sub>2</sub> as precursors for metalorganic chemical vapour deposition: structural properties and thermal behaviours (en = ethylenediamine, hfpd = hexafluoropentadionato(-)) // *Inorg. Chim. Acta.* – 1996. – V. 248. – P. 15-21.
- [108] Senocq F., Urrutigoity M., Caubel Y., Gorrichon J.P., Gleizes A. Preliminary studies of Ni(dmen)<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, Ni(deen)<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> and Ni(en)(CF<sub>3</sub>C(O)CHC(O)CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> as precursors for

- 
- metalorganic chemical vapour deposition: structures, thermal behaviors and vapour pressures // *Inorg. Chim. Acta.* – 1999. – V. 288. – P. 233-238.
- [109] Lim B.S., Rahtu A., Park J.S., Gordon R.G. Synthesis and Characterization of Volatile, Thermally Stable, Reactive Transition Metal Amidinates // *Inorg. Chem.* – 2003. – V. 42. –P. 7951-7958.
- [110] Lim B.S., Rahtu A., Gordon R.G. Atomic layer deposition of transition metals // *Nature materials.* – 2003. – V. 2. – P. 749-754.
- [111] Пешкова В.М., Савостина В.М., Аналитическая химия никеля. – М.: Наука, 1966. – 278 с.
- [112] Martin J.D., Hogan P., Abboud K.A., Dahmen K.H. Variations on Nickel Complexes of the vic-Dioximes: An Understanding of Factors Affecting Volatility toward Improved Precursors for Metal-Organic Chemical Vapor Deposition of Nickel // *Chem. Mater.* – 1998. – V. 10. – P. 525-2532.
- [113] Bowers M.L., Hill C.L. Synthesis and characterization of several binuclear and mononuclear bis( $\alpha$ -dioximato)nickel(II) complexes // *Inorg. Chim. Acta.* – 1983. – V. 72. –P. 149-160.
- [114] Burger K., Ruff I., Ruff F. Some theoretical and practical problems in the use of organic reagents in chemical analysis–IV: Infra-red and ultra-violet spectrophotometric study of the dimethylglyoxime complexes of transition metals // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1964. – V. 27. –P. 179-190.
- [115] Gradinaru J., Malinovskii S., Gdaniec M., Zecchin S. Trinuclear tris-Co(II) and trans-cobaloxime type Co(III) complexes prepared from Co(II) triflate precursor: Synthesis, structure and properties // *Polyhedron.* – 2006. – V. 25. – P. 3417-3426.
- [116] Caton J., Banks C. Hydrogen bonding in some copper(II) and nickel(II) vic-dioximes // *Inorg. Chem.* – 1967. –V. 6. – P.1670-1676.
- [117] Banks C., Barnum D. Intermolecular Metal-Metal Bonds and Solubility of Some Nickel and Palladium Complexes of vic-Dioximes // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1958. – V. 80. – P. 3579-3582.
- [118] McGeachin S.G. Synthesis and properties of some  $\beta$ -diketimines derived from acetylacetone, and their metal complexes // *Can. J. Chem.* – 1968. – V. 46. – P. 1903-1912.
- [119] Bourget-Merle L., Lappert M.F., Severn J.R. The Chemistry of  $\beta$ -Diketiminatometal Complexes // *Chem. Rev.* – 2002. – V. 102. – P. 3031-3037.
- [120] Khusniyakov M.M., Bill E., Weyhermueller T., Bothe E., Wieghard K. Hidden Noninnocence: Theoretical and Experimental Evidence for Redox Activity of a  $\beta$ -Diketimate( $^{1-}$ ) Ligand // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2011. – V. 50. – P. 1652-1656.
- [121] Panda A., Stender M., Wright R.J., Olmstead M.M., Klavins P., Power P.P. Synthesis and Characterization of Three-Coordinate and Related  $\beta$ -Diketimate Derivatives of Manganese, Iron, and Cobalt // *Inorg. Chem.* – 2002. – V. 41. – P. 3909-3916.
- [122] Marshak M.P., Chambers M.B., Nocera D.G. Cobalt in a Bis- $\beta$ -diketimate environment // *Inorg. Chem.* – 2012. – V. 51. – P. 11190-11197.
- [123] Zherikova K.V., Morozova N.B., Kil'metiev A.S., Zelenina L.N., Semyannikov P.P., Gelfond N.V., Chusova T.P., Igumenov I.K. Novel N-Containing Precursors of Nickel(II) for Film Deposition by MOCVD // *ECS Trans.* – 2009. – V. 25. – P. 575-579.
- [124] Chaston H.H., Livingstone S.E. Thio derivatives of beta-diketones and their metal chelates VI.\* Metal chelates of 3-mercapto-1,3-dipheisylprop-2-en-1-one and their infrared spectra // *Aust. J. Chem.* – 1967. – V. 20. – P. 1065-1077.
- [125] Belcher R., Stephen W.I., Thomson I.J., Uden P.C. Volatile metal chelates of monothioacetylacetone // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1971. – V. 33. – P. 1851-1860.
- [126] Belcher R., Stephen W.I., Thomson I.J., Uden P.C. Gas Chromatography and Thermal analysis of fluorinated bis-monothio- $\beta$ -diketonates // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1971. – V. 33. –P. 1851-1860.

- [127] Siiman O., Titus D.D., Cowman C.D., Fresco J., Gray H.B. Single-crystal structure and 5.0.deg.K polarized electronic spectra of bis(monothioacetylacetonato)nickel(II). Far-infrared and Raman spectra of bis(monothioacetylacetonato)metal(II) complexes // *J. Am. Chem. Soc.* – 1974. – V. 96. – P. 2353–2359.
- [128] Blejean C. New nickel derivatives of dithio  $\beta$  diketones // *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* – 1971. – V. 7. – I. 10. – P.1011-1016.
- [129] Siiman O., Fresco J. Infrared Spectra of Divalent Metal Dithioacetylacetonates // *Inorg. Chem.* –1969. – V. 8. – P. 1846-1850.
- [130] Beckett R., Hoskins B.F. Square-planar complexes of pentane-2,4-dithione (dithioacetylacetonate): crystal structures of the cobalt(II) and nickel(II) derivatives // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1974. – I. 6. – P. 622-625.
- [131] Кокина Т.Е., Семяников П.П., Трубин С.В., Сысоев С.В., Ларионов С.В. Термоаналитическое и масс-спектральное исследование соединений Ni(изо-Bu<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, NiL(изо-Bu<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (L = 2,2'-Bipy, Phen). Давление насыщенного пара хелата Ni(изо-Bu<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>)<sub>2</sub> // *Журн. Неорг. Химии* – 2004. – Т. 55. – № 9. – С. 1524-1528.
- [132] O'Brien P., Park J.H., Waters J. A single source approach to deposition of nickel sulfide thin films by LP-MOCVD // *Thin Solid Films.* – 2003. – V. 431-432. – P. 502-505.
- [133] Cheon J., Talaga D.S., Zink J. I. Laser and Thermal Vapor Deposition of Metal Sulfide (NiS, PdS) Films and in Situ Gas-Phase Luminescence of Photofragments from M(S<sub>2</sub>COCHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> // *Chem. Mater.* – 1997. – V. 9. – P. 1208-1212.
- [134] Пятницкий И. В. Аналитическая химия кобальта. – М.: Наука, 1965. – 259 с.
- [135] Иванов А.В., Ивахненко Е.В., Форшлинг В., Герасименко А.В., Буквецкий Б.В. Сравнительное исследование структурной организации комплексов никеля(II) и меди(II) с диалкилзамещенными и циклическими дитиокарбоматными лигандами по данным РСА, ЭПР и ЯМР (<sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N) спектроскопии высокого разрешения // *Журн. Неорг. Химии* – 2002. – Т. 47. – № 3. – С. 468-480.
- [136] Cavell R.G., Day E.D., Byers W., Watkins P.M. Metal complexes of substituted dithiophosphinic acids. V. Complexes of manganese, iron, and cobalt // *Inorg. Chem.* – 1972. – V. 11. – P. 1759-1772.
- [137] Кокина Т.Е., Клевцова Р.Ф., Глинская Л.Н., Семяников П.П., Трубин С.В., Ларионов С.В. Комплексные соединения кобальта(II), содержащие диизобутилдитофосинат-ионы и азотистые гетероциклы. Структура [Co<sub>2</sub>(триэтилендиамин)(изо-Bu<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] // *Журн. Неорг. Химии* – 2004. – Т. 49. – № 4. – С. 593-601.
- [138] Цыганова И.Е., Дягилева Л.М. Реакционная способность  $\beta$ -дикетонатов металлов в реакции термораспада // *Усп. Химии.* – 1996. – Т. 65. – №. 4. – С. 334-349.
- [139] Pat. 6030454A US. Composition and method for forming thin film ferrite layers on a substrate / Baum Th.H., Roeder J.F.; Advanced Technology Materials, Inc. – 28.03.1997, US – 8pp. (Chem. Abstr. US 08/828,404).
- [140] Суворов А. В. Термодинамическая химия парообразного состояния. – Л. Химия. – 1970. – 207с.
- [141] Berg E.W., Truemper T.J. A study of the volatile characteristics of various metal  $\beta$ -diketone chelates// *J. Phys. Chem.* – 1960. – V. 64. – I. 4. – P. 487-490.
- [142] Berg E.W., Douling H.W. Volatile characteristics of some cobalt(III) and iron(II)  $\beta$ -diketone chelates// *J. Chem. Eng. Data.* – 1961. – V. 6. – I. 4. – P. 556-557.
- [143] Ashcroft S.J. The measurement of enthalpies of sublimation by thermogravimetry// *Thermochim. Acta.* – 1971. – V. 2. – I. 6. – P. 512-514.
- [144] Semyanikov P.P., Grankin V.M., Igumenov I.K. Investigation of thermolysis mechanism of gas phase of Ni(II) chelates by Mass spectrometry// *Electrochem. Soc. Proc.* – 1997. – V. 25. – P. 89-95.
- [145] Charles R.G. Vapor pressures by differential thermal analysis: application to some nickel chelates // *Thermochim. Acta* – 1980. – V. 38. – P. 315-327.

- [146] Semyannikov P.P., Igumenov I.K., Trubin S.V., Asanov I.P. In situ mass spectrometry during thermal CVD of the tris-acetylacetonates of 3-d transition metals // *J Phys. IV France*. – 2001. – V. 11. – P. 995-1003.
- [147] Игуменов И.К., Чумаченко Ю.В., Иссакова В.Г., Земсков С.В. Давление насыщенного пара трис-трифторацетилацетонатов Co(III), Rh(III) и Ir(III) // *Журн. Физ.Химии* – 1979. – Т. 53. – № 6. – С. 1612-1613.
- [148] Fahlman B.D., Barron A.R., Substituent Effects on the Volatility of Metal  $\beta$ -diketonates// *Adv. Mater. Opt. Electron.* – 2000. – V. 10. – P. 223-232.
- [149] Utriainen M., Kröger-Laukkanen M., Johansson L.S., Niinistö L. Studies of metallic thin film growth in an atomic layer epitaxy reactor using  $M(\text{acac})_2$  ( $M=\text{Ni, Cu, Pt}$ ) precursors // *Appl. Surf. Sci.* – 2000. – V. 157. – I. 3. – P. 151-158.
- [150] Paranjapea M.A., Mane A.U., Raychaudhuri A.K., Shalini K., Shivashankar S.A., Chakravarty B.R. Metal-organic chemical vapour deposition of thin films of cobalt on different substrates: study of microstructure // *Thin Solid Films*. – 2002. –V. 413. – P. 8-15.
- [151] Maruyama T., Tago T. Nickel thin films prepared by chemical vapour deposition from nickel acetylacetonate// *J. Mater. Sci.* – 1993. – V. 28. – I. 5. – P. 345-348.
- [152] Mane A.U., Shalini K., Shivashankar S.A. Cobalt oxide thin films prepared by metalorganic chemical vapor deposition from cobalt acetylacetonate // *J. Phys. IV France*. – 2001. – V. 11. – P. 637-643.
- [153] Wang A., Belot J.A., Marks T.J. Film microstructure-deposition condition relationships in the growth of epitaxial NiO films by metalorganic chemical vapor deposition on oxide and metal substrates // *J. Mater. Res.* – 1999. – V. 14. – № 3. – P. 1132-1136.
- [154] Lindal E., Ottosson M., Carlsson J.O. Chemical Vapour deposition of metastable  $\text{Ni}_3\text{N}$  // *ECS Trans.* – 2009. – V. 25. – P. 356-372.
- [155] Becht M., Atamny F., Baiker A., Dahmen K.H. Morphology analysis of nickel thin films grown by MOCVD // *Surf. Sci.* – 1997. – V. 371. – P. 399-408.
- [156] Min K.C., Kim M., You Y.H., Lee S.S., Lee Y.K., Chung T.M., Kim C.G., Hwang J.H., An K.S., Lee N.S., Kim Y. NiO thin films by MOCVD of  $\text{Ni}(\text{dmamb})_2$  and their resistance switching phenomena // *Surf. Coat. Tech.* – 2007. – V. 201. – P. 9252-9255.
- [157] Yoo S.H., Choi H., Kim H.S., Park B.K., Lee S.S., An K-S., Lee Y.K., Chung T.-M., Kim C.G. Synthesis and Characterization of Nickel(II) Aminoalkoxides: Application to Molecular Precursors for MOCVD of Ni Thin Films // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2011. – P. 1833-1839.
- [158] Bakovets V.V., Mitkin V.N., Gelfond N.V. Mechanism of Ni Film CVD with a  $\text{Ni}(\text{Ktfaa})_2$  Precursor on a Silicon Substrate // *J. Chem. Vapor. Deposit.* – 2005. – V. 11. – I. 8. – P. 368-374.
- [159] Premkumar P.A., Dasgupta A., Kuppusami P., Parameswaran P., Mallika C., Nagaraja K.S., Raghunathan V.S. Synthesis and Characterization of Ni and Ni/CrN Nanocomposite Coatings by Plasma Assisted Metal-Organic CVD // *Chem. Vapor. Deposit.* – 2006. – V. 12. – P. 39-45.
- [160] Кангиев Р.Д. Получение мелкодисперсных пленок Co-C-O методом CVD и исследование их физических свойств: Автореферат на соискание ученой степени кандидата физико математических наук: 02.00.04/ Р.Д. Кангиев Академия наук СССР Институт неорганической химии. – Новосиб., 1991. – 16с.
- [161] Kalutarage L.C., Martin P.D., Heeg M.J., Winter C.H. Volatile and Thermally Stable Mid to Late Transition Metal Complexes Containing  $\alpha$ -Imino Alkoxide Ligands, a New Strongly Reducing Coreagent, and Thermal Atomic Layer Deposition of Ni, Co, Fe, and Cr Metal Films // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – V. 135. – P. 12588-12591.
- [162] Malandrino G., Perdicaro L. M.S., Fragala I.L., Nigro R.L., Losurdo M., Bruno G. MOCVD Template Approach to the Fabrication of Free-Standing Nickel(II) Oxide Nanotube Arrays: Structural, Morphological, and Optical Properties Characterization // *J. Phys. Chem. C*. – 2007. – V. 111. – № 8. – P. 3211-3215.
- [163] Gulino A., Fragala I. Cobalt hexafluoroacetylacetonate polyether adducts for thin films

- 
- of cobalt oxides // *Inorg. Chim. Acta.* – 2005. – V. 358. – P. 4466-4472.
- [164] Utriainen M., Kröger-Laukkanen M., Niinisto L. Studies of NiO thin film formation by atomic layer epitaxy // *Mater. Sci. Engin. B.* – 1998. – V. 54. – P. 98-103.
- [165] Deo N., Montgomery J.H., Bain M.F., Gamble H.S. Chemical Vapour Deposition of cobalt for magnetic applications // *ECS Proceedings EUROCV D 14.* – 2003. – V. 8. – P. 1008-1015.
- [166] Tonneau D., Auvert G., Pauleau Y. Deposition of nickel microstructures by CO<sub>2</sub> laser-assisted decomposition of nickel tetracarbonyl // *J. Appl. Phys.* – 1989. – V. 66. – P. 165-169.
- [167] Kang J.K., Rhee S.W. Metalorganic Chemical Vapor Deposition of Nickel Films from Ni(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> // *J. Mater. Res.* – 2000. – V. 15. – P. 1828-1833.
- [168] Ishikawa M., Kada T., Machida H., Ohshita Y., Ogura A. Precursor for Chemical Vapor Deposition of NiSi // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2004. – V. 43. – P. 1833-1836.
- [169] Yeh W.Ch., Matsumara M. Chemical Vapor Deposition of nickel oxide films from Bis- $\pi$ -cyclopentadienyl nickel // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1997. – V. 36. – P. 6884-6887.
- [170] Wright P.J., Reeves C.L., Pitt A.D., Cockayne B. Metal Organic CVD of Cobalt Thin Films Using Cobalt Tricarbonyl Nitrosyl // *J. Chem. Vapor. Deposit.* – 1998. – V. 4. – I. 5. – P. 183-186.
- [171] Chioncel M.F., Haycock P.W. Cobalt Thin Films Deposited by Photoassisted MOCVD Exhibiting Inverted Magnetic Hysteresis // *J. Chem. Vapor. Deposit.* – 2006. – V. 12. – I. 11. – P. 670-678.
- [172] Chioncel M.F., Nagaraj H.S., Rossignol F., Haycock P.W. Domain structures of MOCVD cobalt thin films // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2007. – V. 313. – P. 135-141.
- [173] Knisley T.J., Kalutarage L.C., Winter C. H. Precursors and chemistry for the atomic layer deposition of metallic first row transition metal films // *Coord. Chem. Rev.* – 2013. – V. 257. – P. 3222-3231.
- [174] Baxter D.V., Chisholm M.H., Gama G.J., Hector A.L., Parkin I.P. // Low pressure chemical vapor deposition of metallic films of iron, manganese, cobalt, copper, germanium and tin employing bis(trimethyl)silylamido complexes, M(N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) // *J. Chem. Vapor. Deposit.* – 1995. – V. 1. – I. 2. – P. 49-51.
- [175] Bloemen P.J.H., de Jonged W.J.M., den Broeder F.J.A. Magnetic anisotropies in Co/Ni (1 11) multilayers // *J. Appl. Phys.* – 1992. – V. 72. – P. 4840-4846.
- [176] Takata F. M., Sumodjo P.T.A. Electrodeposition of magnetic CoPd thin films: Influence of plating condition // *Electrochim. Acta.* – 2007. – V. 52. – P. 6089-6096.
- [177] Shen C.L., Kuo P.C., Li Y.S., Lin G.P., Ou S.L., Huang K.T., Chen S.C. Thickness dependence of microstructures and magnetic properties for CoPt/Ag nanocomposite thin films // *Thin Solid Films.* – 2010. – V. 518. – P. 7356-7359.
- [178] Harraza F.A., Salem A.M., Mohamed B.A., Kandil A., Ibrahim I.A. Electrochemically deposited cobalt/platinum (Co/Pt) film into porous silicon: Structural investigation and magnetic properties // *Appl. Surf. Sci.* – 2013. – V. 264. – P. 391-398.
- [179] Мягков В.Г., Ли Л.А., Быкова Л.Е., Турпанов И.А., Ким П.Д., Бондаренко Г.В., Бондаренко Г.Н. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в эпитаксиальных Pt/Co/MgO(001) тонких пленках // *Физика твердого тела* – 2000. – Т. 42. – №. 5. – С. 937-941.
- [180] Sun A.Ch., Yuan Fu.Te., Hsua J.H, Lee H.Y. Evolution of structure and magnetic properties of sputter-deposited CoPt thin films on MgO(111) substrates: Formation of the L1 phase // *Scripta Materialia.* – 2009. – V. 61. – P.713-716.
- [181] Nakano M., Fujita N., Takase M., Fukunaga H. Electrodeposited Co-Pt Thin Films with High Coercivity // *Electrical Engineering in Japan* – 2006. – V. 157. – №. 4. – P. 7-11.
- [182] García-Contreras M.A., Fernández-Valverde S.M., Vargas-García J.R. Pt, PtNi and PtCoNi film electrocatalysts prepared by chemical vapor deposition for the oxygen reduction reaction in 0.5M KOH // *J. Alloys and Compounds.* – 2010. – V. 504. – P. S425-S428.

- [183] Брауэр Г. Руководство по препаративной неорганической химии т. 5. – М.: Издательский центр «ИЗДАТЕЛЬСТВО ХИМИИ», 1956. – 898 с.
- [184] Гордон А., Форд Р. Спутник Химика. Физико-химические свойства, методики, библиография. – М.: Мир, 1976. – 592 с.
- [185] Кузьмина Н.П., Котова О.В. Химическое осаждение пленок простых и сложных оксидов из паров металлических соединений (MOCVD): Описания задач спец практикума «Методы получения и анализа неорганических материалов» под ред. А. Р. Кауля, 2011. – 39 с.
- [186] Becke A.D. Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // J. Chem. Phys. – 1993. – V. 98. – P. 5648-5653.
- [187] Velde G. te, Bickelhaupt F.M., Gisbergen A. van, Guerra C.F., Baerends E.J., Snijders J.G., Ziegler T. ADF2012.01, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>. Chemistry with ADF // J. Comp. Chem. – 2001. – V. 22. – P. 931-950.
- [188] Lenthe E. van, Baerends E.J. Optimized Slater-type basis sets for the elements 1-118 // J. Comp. Chem. – 2003. – V. 24. – P. 1142-1161.
- [189] Vosko S.H., Wilk L., Nusair M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis // Can. J. Phys. – 1980. – V. 58. – P. 1200-1211.
- [190] Becke A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior // Phys. Rev. A. – 1988. – V. 38. – P. 3098-3100.
- [191] Perdew J.P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas // Phys. Rev. B. – 1986. – V. 33. – P. 8822-8824.
- [192] Versluis L., Ziegler T. The determination of molecular structures by density functional theory. The evaluation of analytical energy gradients by numerical integration // J. Chem. Phys. – 1988. – V. 88. – P. 322-329.
- [193] Bader R. F. Atoms in Molecules: A Quantum Theory. – New York, Clarendon, 1990. – 203 p.
- [194] Kochubey D.I. EXAFS spectroscopy of catalysts. – Н: Наука, 1992. – 145 с.
- [195] Bruker AXS Inc., APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), and SADABS (Version 2.11), Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA. – 2004.
- [196] Sheldrick G.M. A short history of SHELX // Acta Crystallogr. A. – 2008. – V. 64. – P. 112-122.
- [197] Zherikova K.V., Morozova N.B., Gelfond N.V., Sysoev S.V., Yakovkina L.V., Kaichev V.V., Kitchai V.N., Smirnova T.P., Semyannikov P.P., Trubin S.V., Igumenov I.K. Hafnium(IV)  $\beta$ -diketonates as precursors for MOCVD of HfO<sub>2</sub> films // Proceedings of the Fifteenth International European Conference on Chemical Vapor Deposition (EUROCVT-15). – 2005. – V. 9. – P. 833-840.
- [198] Титов В.А., Коковин Г.А. Математика в химической термодинамике. – Н: Наука, 1980. – 98 с.
- [199] Титов В.А., Коковин Г.А. О выборе целевой функции при обработке данных по давлению насыщенного пара. – Н. Наука, 1980. – 105 с.
- [200] Вайнер Я.В., Дасоян М.А.. Технология электрохимических покрытий. – Л.: Машиностроение, 1972. – 464 с.
- [201] Vezzosi I.M., Benedetti A., Saladini M. Crystal and Molecular Structure of Tris(propylene-1,3-diamine) nickel(II) Dinitrate Complex // Inorg. Chim. Acta. – 1985. – V. 97. – P. 195-199.
- [202] Доровских С.И., Пирязев Д.А., Смоленцев А.И., Морозова Н.Б. Кристаллическая структура 1,3-диаминопропано-бис-(1,1,1-трифторо-5,5-диметил-2,4-гександионата) никеля(II) // Журн. Структур. Химии – 2012. – Т. 53. – №. 4. – С. 615-618.
- [203] Dorovskikh S.I., Bykova E.A., Kuratieva N.V., Zelenina L.N., Shubin Yu.V., Morozova N.B., Igumenov I.K. Synthesis, crystal structures and thermal behavior of Ni(pda)(hfac)<sub>2</sub> and

- Ni(pda)(thd)<sub>2</sub> as potential MOCVD precursors (pda-1,3-diaminopropane, hfac-1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanedionato(-), thd-2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato(-)) // *J. Organomet. Chem.* – 2012. – V. 698. – P. 22-27.
- [204] Dorovskikh S.I., Alexeyev A.V., Kuratieva N.V., Basova T.V., Kiselev V.G., Sheludyakova L.A., Shubin Yu.V., Morozova N.B., Igumenov I.K. Three new O,N-coordinated Ni(II) complexes: Syntheses, crystal structures and MOCVD applications // *J. Organomet. Chem.* – 2013. – V. 741-742. – P. 122-130.
- [205 ] Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: Пер. с англ. к. х. н. Христенко Л. В., под ред. д. х. н. проф. Пентина Ю. А. – М.: Мир, 1991. – 536с.
- [206] Dorovskikh S.I., Filatov E.S., Stabnikov P.A., Morozova N.B., Igumenov I.K. N,N- and O,N- Coordinated Co(II)  $\beta$ -Diketonate Derivatives: Synthesis, Structures, Thermal Properties and MOCVD Application // *Phys. Procedia.* – 2013. – V. 46. – P. 193-199.
- [207] Thornton D. A. Infrared spectra of metal  $\beta$  – ketoenolates and related complexes // *Coord. Chem.Revs.* – 1990. – V. 104. – P. 173-249.
- [208] Доровских С.И., Жерикова К.В., Куратьева Н.В., Морозова Н.Б. Кристаллическая структура комплекса никеля с 2-амино-4-имино-пентеном // *Журн. Структр. Химии* – 2011. – Т. 52, №. 6. – С. 1157-1160.
- [209] Стабников П.А., Байдина И.А., Сысоев С.В., Ванина Н.С., Морозова Н.Б., Игуменов И.К. Давление пара и кристаллическая структура бис-(2-имино-4-пентаноната) меди(II) // *Журн. Структр. Химии* – 2003. – Т. 44. – №. 6. – С. 1138-1145.
- [210] Байдина И.А., Стабников П.А., Васильев А.Д., Громилов С.А., Игуменов И.К. Кристаллическая и молекулярная структура меди(II) тран-бис-(2-(метилимино)-4-пентаноата) // *Журн. Структр. Химии* – 2004. – Т. 45. – №. 4. – С. 671-677.
- [211] Стабников П.А., Доровских С.И., Первухина Н.В., Булушева Л.Г., Романенко Г.В. Кристаллические и молекулярные структуры бис(2,2,6,6-тетраметил-3-метиламиногептан-5-оната) меди(II) и никеля(II) // *Журн. Структр. Химии* – 2014. – Т. 58. – №. 3.
- [212] Морозова Н.Б., Стабников П.А., Байдина И.А., Семянников П.П., Трубин С.В., Игуменов И.К. Структура и термические свойства летучих комплексов меди (II) с  $\beta$ -димиными производными ацетилацетона и кристаллическая структура 2-(метиламино)-4-(метилимино)-пентена-2 // *Журн. Структр. Химии* – 2007. – Т. 48. – №. 5. – С. 889-898.
- [213] Tverdova N.V., Pelevina E.D., Giricheva N.I., Girichev G.V., Kuzmina N.P., Kotova O.V. Molecular structures of 3d metal complexes with various Schiff bases studied by gas-phase electron diffraction and quantum-chemical calculations // *J. Mol. Struct.* – 2012. – V.1012. – P. 151–161.
- [214] Scaringe R.P., Hodgson D.J. Structural characterization of N,N'-ethylenebis(1,1,1-trifluoroacetylacetonato)nickel(II) // *Inorg. Chem.* – 1976. – V. 15. – P. 1193-1196.
- [215] Briickner S., Calligaris M., Nardin G., Randaccio L. The Crystal Structure of the Lattice Compound of NN'- ethylene-bis-(acetylacetonato)cobalt(II) with Benzene // *Inorg. Chim. Acta.* – 1968. – V. 4. – P. 386-390.
- [216] Zharkova G.I., Dorovskikh S.I., Sysoev S.V., Asanov I.P., Panin A.V., Morozova N.B., Igumenov I. K. O,N-coordinated Ni(II) beta-diketonate derivatives: Synthesis, thermal properties, MOCVD applications // *Surf. Coat. Techn.* –2013. – V. 230. – P. 290-296.
- [217] Dorovskikh S.I., Trubin S.V., Filatov E.S., Kriventsov V.V., Kozlova S.G., Shubin Yu.V., Morozova N.B., Igumenov I.K. Deposition of Ni thin films from Ni(II)  $\beta$ -diketonates derivatives with 1,3-diaminopropane // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2013. – V. 74. – P. 1204-1211.
- [218] Struis R.P., Bachelin D., Ludwig C., Wokaun A. Studying the Formation of Ni<sub>3</sub>C from CO and Metallic Ni at T = 265 °C in Situ Using Ni K-Edge X-ray Absorption Spectroscopy // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – V. 113. – P. 2443-2451.

---

[219] Tuinstra F., Koenig J.L. Raman Spectrum of Graphite // J. Chem. Phys. – 1970. – V. 33. – №. 3. – P. 1126-1130.

[220] Гельфонд Н.В. Физико-химические закономерности формирования наноструктурированных металлических и оксидных слоев в процессах химического осаждения из паров соединений металлов с органическими лигандами: Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук: 02.00.04/ Н.В. Гельфонд Учереждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В.Николаева. – Новосиб., 2010. – 322с.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаю искреннюю благодарность своему научному руководителю д.х.н. Морозовой Н.Б.

Отдельное спасибо за постоянную помощь и поддержку коллективу соавторов: д.х.н., проф. Игуменову И.К., д.х.н. Гельфонду Н.В., д.х.н. Кореневу С.В., д.х.н. Шубину Ю.В., д.ф.-м.н. Козловой С.Г., д.ф.-м.н. Панину А.В., д.х.н. Басовой Т.В., к.х.н. Жарковой Г.И., к.х.н. Стабникову П.А., к.х.н. Жериковой К.В., к.х.н. Куратьевой Н.В., к.х.н. Сысоеву С.В., к.х.н. Зелениной Л.Н., к. ф.-м.н. Асанову И.П., к. ф.-м.н. Кривенцову В.В., к. ф.-м.н. Киселеву В.Г.

За ценные практические советы и проведение экспериментов хочу выразить благодарность: д.х.н. Васильевой И.Г., д.х.н. Ларионову С.В., к.х.н. Зубаревой А.П., к.х.н. Кошечевой О.С., к.х.н. Бейзель Н.Ф., к. ф.-м.н. Шелудяковой Л.А., Алферовой Н.И., к.х.н. Семянникову П.П., Трубину С.В., Корецкую Т.П., к.х.н. Королькову И.В., к.х.н. Плюснину П.Е., к.х.н. Максимовскому Е.А., Суляевой В.С., Хайруллину Р.Р.

За моральную поддержку выражаю благодарность родным и близким, а также молодому коллективу: Бредихину Р.А., Викуловой Е.С., Ермаковой Е.Н., Зевак Е. Г., Пирязеву Д.А.

## **ПРИЛОЖЕНИЕ**

Таблица 1. Кристаллохимические характеристики и параметры дифракционного эксперимента для аддуктов β-дикетонатов Ni(II) и Co(II) с пропилендиамином

Соединение	Ni(pda)(hfac) <sub>2</sub>	Ni(pda)(tfac) <sub>2</sub>	Ni(pda)(ptac) <sub>2</sub> * MeOH	Ni(pda)(tmhd) <sub>2</sub>	Ni(pda)(acac) <sub>2</sub>	Ni(dmpda)(tBu COO)(tmhd)	Co(pda)(hfac) <sub>2</sub>	Co(pda)(tmhd) <sub>2</sub>
Брутто-формула	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> F <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Ni	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Ni	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> F <sub>6</sub> Ni	C <sub>25</sub> H <sub>48</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Ni	C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Ni	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub> N <sub>2</sub> NiO <sub>4</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> CoF <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>25</sub> H <sub>52</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Co
Молекулярная масса	546.96	439.00	555.20	499.36	331.05	463.29	547.18	503.62
Температура, К	150(2)	150(2)	150.0(2)	150(2)	150(2)	296 (2)	150(2)	150(2)
Длина волны	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
a, Å	8.5382(3)	7.8931(5)	17.5446(8)	9.4622(3)	7.6947(2)	12.2240(11)	8.4274(3)	9.4595(1)
b, Å	10.4996(4)	10.8803(8)	18.1171(10)	11.8986(5)	10.3087(3)	13.8606(12)	10.6251(3)	11.8568(1)
c, Å	11.4188(3)	10.9438(7)	18.6654(7)	14.1575(6)	10.7144(3)	16.4260(12)	11.3697(3)	14.1864(1)
α, град	112.090(1)	103.283(2)	90	71.6000(10)	101.784(1)	87.974(3)	111.7512(7)	71.6071(2)
β, град	98.385(1)	97.070(3)	115.4150(10)	71.2790(10)	95.367(1)	88.321(2)	97.9681(7)	71.3146(2)
γ, град	92.937(1)	103.050(2)	90	88.5050(10)	106.134(1)	66.808(2)	93.0708(7)	88.1792(2)
V, Å <sup>3</sup>	932.08(5)	875.77(10)	5358.8(4)	1427.41(10)	788.94(4)	2556.2(4)	930.20(5)	1425.73(17)
Пространственная группа	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C</i> 2/c	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
Z	2	2	8	2	2	4	2	2
двыч., г/см <sup>3</sup>	1.949	1.665	1.376	1.162	1.394	1.204	1.954	1.173
μ, мм <sup>-1</sup>	1.183	1.190	0.796	0.709	1.243	0.789	1.065	0.631
F(000)	544	448	2320	544	352	1008	542.0	550.0
Область θ, град	2.25 – 27.48	1.95 – 26.37	2.25 – 26.41	1.61 – 30.53	2.79 – 27.48	4.36 – 51.36	3.92 - 61.44	3.64 - 56.74
Число экспериментальных отражений	10787	7049	9483	15261	7015	19969	10849	14683
Число независимых отражений	4257	3521	5475	8553	3564	9636	5695	7050
R для отражений с I > 2σ (I)	R1=0.0301, wR2=0.0723	R1 = 0.0399, wR2 = 0.0989	R1 = 0.0431, wR2 = 0.0996	R1=0.0329, wR2=0.0941	R1 = 0.0223, wR2 = 0.0625	R1 = 0.0606, wR2 = 0.1356	R1 = 0.0241, wR2 = 0.0641	R1 = 0.0265, wR2 = 0.0651
R для всех отражений	R1=0.0365, wR2=0.0748	R1 = 0.0505, wR2 = 0.1030	R1 = 0.0505, wR2 = 0.1030	R1=0.0414, wR2=0.1021	R1 = 0.0236, wR2 = 0.0631	R1 = 0.1176, wR2 = 0.1618	R1 = 0.0265, wR2 = 0.0655	R1 = 0.0323, wR2 = 0.06835
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å <sup>3</sup>	0.598 / -0.410	0.587 / -0.344	-0.489 / 0.613	0.547 / -0.436	0.356 / -0.307	0.82/-0.71	0.60 / -0.34	0.27 / -0.41

Таблица 2. Кристаллохимические характеристики и параметры дифракционного эксперимента для иминокетонатов Ni(II) и Co(II)

Соединение	Co(i-acac) <sub>2</sub>	Co(Mei-acac) <sub>2</sub>	Co(i-tmhd) <sub>2</sub>	Co(Mei-tmhd) <sub>2</sub>	Ni(Mei-tmhd) <sub>2</sub>
Брутто-формула	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Co	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Co	C <sub>22</sub> H <sub>40</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Co	C <sub>24</sub> H <sub>44</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Co	C <sub>24</sub> H <sub>44</sub> N <sub>2</sub> NiO <sub>2</sub>
Молекулярная масса	256.19	283.15	423.43	453.31	451.32
Температура, К	293(1)	293(1)	293(1)	100(1)	296(2)
Длина волны	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>a</i> , Å	15.1025(5)	13.7304(9)	9.9531(2)	11.7982(7)	12.810(2)
<i>b</i> , Å	16.8426(6)	5.5516(4)	12.074(13)	13.1673(9)	18.529(2)
<i>c</i> , Å	13.5620(4)	18.4034(2)	11.1621(2)	17.6149(10)	11.243(2)
α, град	90	90	90	71.493(2)	90
β, град	90	101.964(2)	109.924(1)	83.478(2)	91.959(7)
γ, град	90	90	90	72.829(2)	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	3449.7(2)	1372.3(2)	1260.9(5)	2478.7(3)	2667.1(6)
Пространственная группа	Ccca	C2/c	P2 <sub>1</sub> /n	P $\bar{1}$	P2 <sub>1</sub> /c
<i>Z</i>	12	4	2	4	4
<i>d</i> <sub>выч.</sub> , г/см <sup>3</sup>	1.480	1.332	1.115	1.210	1.124
<i>μ</i> , мм <sup>-1</sup>	1.475	1.242	0.697	0.713	1.185
<i>F</i> (000)	1608.0	546.0	458.0	980.0	980.0
Область θ, град	4.7 – 64.12	4.52 – 61.38	4.74 – 52.78	2.44 – 52.94	3.45 – 66.11
Число экспериментальных отражений	30180	7515	11372	22877	12452
Число независимых отражений	20692	2127	2563	10199	4173
R для отражений с I > 2σ (I)	R1 = 0.0307, wR2 = 0.0908	R1 = 0.0268, wR2 = 0.0679	R1 = 0.0629, wR2 = 0.1885	R1 = 0.0434, wR2 = 0.1142	R1 = 0.0471, wR <sub>2</sub> = 0.0844
R для всех отражений	R1 = 0.0482, wR2 = 0.1056	R1 = 0.0274, wR2 = 0.0681	R1 = 0.0686, wR2 = 0.1955	R1 = 0.0562, wR2 = 0.1225	R1 = 0.1780, wR <sub>2</sub> = 0.1053
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å <sup>3</sup>	0.34 / -0.35	0.62 / -0.59	1.12 / -0.59	1.32 / -0.32	1.02 / -0.56

Таблица 3. Кристаллохимические характеристики и параметры дифракционного эксперимента для дииминонатов, а также для хелатов Ni(II) и Co(II) с основаниями Шиффа.

Соединение	Ni(ii-acac) <sub>2</sub>	Co(Meii-acac) <sub>2</sub>	Ni(dmpda(acac) <sub>2</sub> )	Co(dmpda(acac) <sub>2</sub> )
Брутто-формула	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> Ni	C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> CoN <sub>4</sub> O	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Ni	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Co
Молекулярная масса	252.99	309.32	321.06	323.29
Температура, К	150(2)	150.15	293 (2)	293(2)
Длина волны	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>a</i> , Å	10.9802(3)	12.0664(3)	9.0294(6)	7.8635(2) Å
<i>b</i> , Å	13.5780(4)	11.8564(3)	9.2879(6)	14.0521(4) Å
<i>c</i> , Å	8.0935(2)	11.0011(3)	10.4065(6)	29.8715(9) Å
α, град	90	90	74.855(3)	90
β, град	107.304(1)	90	68.717(3)	90
γ, град	90	90	78.708(3)	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1152.04(5)	1573.86(7)	780.00(9)	3300.76(16)
Пространственная группа	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> bcn	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> bca
<i>Z</i>	4	4	2	8
<i>d</i> <sub>выч.</sub> , г/см <sup>3</sup>	1.459	1.305	1.367	1.301
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	1.658	1.084	1.246	1.043
<i>F</i> (000)	536	660.0	340	1368
Область $\theta$ , град	2.45 – 36.37	2.41 – 30.66	2.15 – 26.36	2.93 – 26.54.
Число экспериментальных отражений	14372	15287	7640	37187
Число независимых отражений	5496	2418	3174	3398
R для отражений с $I > 2\sigma(I)$	R <sub>1</sub> = 0.0283, wR <sub>2</sub> = 0.0764	R <sub>1</sub> = 0.0217, wR <sub>2</sub> = 0.0597	R1 = 0.0509, wR2 = 0.1157	R1 = 0.0438, wR2 = 0.0995
R для всех отражений	R <sub>1</sub> = 0.0392, wR <sub>2</sub> = 0.0799	R <sub>1</sub> = 0.0277, wR <sub>2</sub> = 0.0618	R1 = 0.0795, wR2 = 0.1251	R1 = 0.0510, wR2 = 0.1026
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å <sup>3</sup>	0.577 / -0.430	0.38 / -0.16	0.863 / -0.624	0.256 / -0.320

Таблица 4. Межатомные расстояния  $d$  (Å) и валентные углы  $\omega$  (°) для хелатов Ni(II) и Co(II).

Co(Mei-tmhd) <sub>2</sub>									
Связь	$d$ , Å	Связь	$d$ , Å	Угол	$\omega$ , °	Угол	$\omega$ , °	Угол	$\omega$ , °
Co1 – O1	1.9209(15)	Co2 – O3	1.9145(16)	O1Co1N1	97.22(7)	O3Co2N3	122.04(8)	C14AC15AC16A	113.87(17)
Co1 – O2	1.9146(15)	Co2 – O4	1.9118(16)	O1Co1N2	121.90(7)	O3Co2N4	97.46(7)	O2C16AC15A	113.97(17)
Co1 – N1	1.9700(18)	Co2 N3	1.9776(19)	O2Co1O1	117.63(6)	O4Co2O3	116.10(7)	O2C16AC17A	126.33(19)
Co1 – N2	1.9735(18)	Co2 – N4	1.9736(19)	O2Co1N1	120.66(7)	O4Co2N3	97.30(7)	C17AC16AC15A	119.59(18)
O1 – C5A	1.293(3)	O3 – C16B	1.293(3)	O2Co1N2	97.30(7)	O4Co2 N4	120.64(8)	C16AC17AC18A	129.7(2)
O2 – C16A	1.294(2)	O4 – C5B	1.299(3)	N1Co1N2	102.86(7)	N4Co2N3	104.41(8)	N2C18AC17A	119.70(19)
N1 – C7A	1.314(3)	N3 – C7B	1.314(3)	C5AO1Co1	121.71(13)	C16BO3Co2	121.78(14)	O3C16BC15B	114.25(18)
N1 – C23A	1.468(3)	N3 – C23B	1.467(3)	C16AO2Co1	121.57(13)	C5BO4Co2	121.87(14)	O3C16BC17B	125.9(2)
N2 – C18A	1.316(3)	N4 – C18B	1.313(3)	C7AN1Co1	123.33(14)	C7BN3Co2	123.99(15)	C17BC16BC15B	119.80(19)
N2 – C24A	1.464(3)	N4 – C24B	1.470(3)	C7AN1C23A	125.43(19)	C7BN3C23B	125.3(2)	C16BC17BC18B	130.0(2)
C1A – C4A	1.530(3)	C1B – C4B	1.540(3)	C23AN1Co1	110.66(14)	C23BN3Co2	110.46(16)	N4C18BC17B	120.02(19)
C2A – C4A	1.538(3)	C2B – C4B	1.528(3)	C18AN2Co1	123.34(14)	C18BN4Co2	123.10(15)	N2C18AC19A	123.44(18)
C3A – C4A	1.523(3)	C3B – C4B	1.507(3)	C18AN2C24A	125.30(19)	C18BN4C24B	125.2(2)	C17AC18AC19A	116.84(18)
C4A – C5A	1.544(3)	C4B – C5B	1.544(3)	C24AN2Co1	110.65(14)	C24BN4Co2	111.19(15)	C20AC19AC18A	112.92(18)
C5A – C6A	1.389(3)	C5B – C6B	1.383(3)	C1AC4AC2A	109.1(2)	C1BC4BC5B	106.69(18)	C20AC19AC21A	110.94(19)
C6A – C7A	1.433(3)	C6B – C7B	1.435(3)	C1AC4AC5A	109.74(18)	C2BC4BC1B	107.6(2)	N4C18BC19B	123.15(19)
C7A – C8A	1.553(3)	C7B – C8B	1.551(3)	C2AC4AC5A	107.18(17)	C2BC4BC5B	108.68(18)	C17BC18BC19B	116.80(19)
C8A – C9A	1.546(3)	C8B – C9B	1.537(3)	C3AC4AC1A	108.3(2)	C3BC4BC1B	109.6(2)	C20BC19BC18B	112.83(18)
C8A – C10A	1.539(3)	C8B – C10B	1.535(3)	C3AC4AC2A	108.55(19)	C3BC4BC2B	109.1(2)	C20BC19BC21B	110.79(19)
C8A – C11A	1.536(3)	C8B – C11B	1.529(3)	O1C5AC4A	114.53(18)	O4C5BC4B	112.90(18)	N2C18AC19A	123.44(18)
C12A – C15A	1.534(3)	C12B – C15B	1.542(3)	O1C5AC6A	126.03(19)	O4C5BC6B	126.33(19)	C17AC18AC19A	116.84(18)
C13A – C15A	1.533(3)	C13B – C15B	1.533(3)	C6AC5AC4A	119.37(18)	C6BC5BC4B	120.76(19)	C20AC19AC18A	112.92(18)
C14A – C15A	1.535(3)	C14B – C15B	1.531(3)	C5AC6AC7A	129.76(19)	C5BC6BC7B	129.64(19)	C20AC19AC21A	110.94(19)
C15A – C16A	1.544(3)	C15B – C16B	1.547(3)	N1C7AC6A	120.00(19)	N3C7BC6B	119.93(19)	N4C18BC19B	123.15(19)
C16A – C17A	1.386(3)	C16B – C17B	1.385(3)	N1C7AC8A	122.81(18)	N3C7BC8B	122.81(19)	C17BC18BC19B	116.80(19)
C17A – C18A	1.436(3)	C17B – C18B	1.433(3)	C6AC7AC8A	117.15(18)	C6BC7BC8B	117.26(18)	C20BC19BC18B	112.83(18)
C18A – C19A	1.554(3)	C18B – C19B	1.561(3)	C9AC8AC7A	112.52(18)	C9BC8BC7B	111.66(19)	C20BC19BC21B	110.79(19)
C19A – C20A	1.542(3)	C19B – C20B	1.540(3)	C10AC8AC7A	107.54(18)	C10BC8BC7B	109.36(18)	C21AC19AC18A	107.52(18)
C19A – C21A	1.544(3)	C19B – C21B	1.548(3)	C10AC8AC9A	111.13(19)	C10BC8BC9B	110.7(2)	C22AC19AC18A	112.78(17)
C19A – C22A	1.539(3)	C19B – C22B	1.536(3)	C11AC8AC7A	112.95(18)	C11BC8BC7B	112.81(18)	C22AC19AC20A	106.3(2)
				C12AC15AC14A	109.07(18)	C12BC15BC16B	106.29(17)	C22AC19AC21A	106.25(19)
				C12AC15AC16A	106.12(17)	C13BC15BC12B	109.26(18)	C21BC19BC18B	107.34(18)
				C13AC15AC12A	109.47(18)	C13BC15BC16B	109.91(18)	C22BC19BC18B	112.80(18)
				C13AC15AC14A	108.10(18)	C14BC15BC12B	108.73(18)	C22BC19BC20B	106.4(2)
				C13AC15AC16A	110.15(17)	C14BC15BC13B	108.58(18)	C22BC19BC21B	106.58(19)
				C13AC15AC16A	110.15(17)	C14BC15BC16B	113.99(17)		

Продолжение таблицы 4

Co(Mei-acac) <sub>2</sub> (1-X,+Y,1/2-Z)									
Связь	d, Å	Связь	d, Å	Угол	ω, °	Угол	ω, °	Угол	ω, °
Co1 – O1 <sup>1</sup>	1.9274(10)	N1 – C6	1.4709(17)	O1Co1O1 <sup>1</sup>	115.13(6)	C2O1Co1	123.45(8)	C2C3C4	127.80(11)
Co1 – O1	1.9273(10)	C1 – C2	1.5077(18)	O1Co1N1 <sup>1</sup>	117.67(4)	C4N1Co1	123.41(9)	N1C4C3	122.93(11)
Co1 – N1 <sup>1</sup>	1.9649(11)	C2 – C3	1.3844(17)	O1 <sup>1</sup> Co1N1 <sup>1</sup>	96.41(4)	C6N1Co1	117.76(8)	N1C4C5	120.48(11)
Co1 – N1	1.9649(11)	C3 – C4	1.4292(18)	O1 <sup>1</sup> Co1N1	117.67(4)	O1C2C1	114.36(11)	C3C4C5	116.59(11)
O1 – C2	1.2945(15)	C4 – C5	1.5118(17)	O1Co1N1	96.41(4)	O1C2C3	125.75(12)	C4N1C6	118.79(11)
N1 – C4	1.3143(16)			N1Co1N1 <sup>1</sup>	115.05(6)	C3C2C1	119.89(12)		
Co(i-tmhd) <sub>2</sub> (1-X,2-Y,2-Z)									
Co1 – O1	1.838(3)	C2 – C3	1.378(5)	O1 <sup>1</sup> Co1O1	180.00(10)	C2O1Co1	128.6(2)	C54C5C51	53.1(9)
Co1 – O1 <sup>1</sup>	1.838(3)	C3 – C4	1.410(5)	O1 <sup>1</sup> Co1N1	87.26(11)	C4N1Co1	129.4(2)	C54C5C52	57.2(10)
Co1 – N1	1.864(3)	C4 – C5	1.543(4)	O1Co1N1	92.74(11)	C11C1C2	107.7(3)	C54C5C53	141.7(11)
Co1 – N1 <sup>1</sup>	1.864(3)	C5 – C51	1.541(9)	O1Co1N1 <sup>1</sup>	87.26(11)	C11C1C12	110.9(4)	C54C5C55	102.7(11)
O1 – C2	1.302(4)	C5 – C52	1.543(10)	O1 <sup>1</sup> Co1N1 <sup>1</sup>	92.74(11)	C11C1C13	107.9(4)	C55C5C4	112.8(7)
N1 – C4	1.313(4)	C5 – C53	1.522(11)	N1 <sup>1</sup> Co1N1	179.999(1)	C12C1C2	107.7(3)	C55C5C52	49.1(7)
C1 – C2	1.541(5)	C5 – C54	1.47(2)	C4C5C52	109.3(5)	C13C1C2	113.8(3)	O1C2C3	123.9(3)
C1 – C13	1.527(5)			C51C5C4	114.3(5)	C13C1C12	108.9(4)	C3C2C1	123.3(3)
				C51C5C52	105.9(6)	O1C2C1	112.8(3)	C2C3C4	124.4(3)
				C51C5C55	132.1(7)	C53C5C52	110.0(6)	N1C4C3	120.9(3)
				C53C5C4	108.7(5)	C53C5C55	62.6(7)	N1C4C5	118.9(3)
				C53C5C51	108.6(6)	C54C5C4	109.6(10)	C3C4C5	120.2(3)
				C56C5C4	109.6(10)	C56C5C52	141.1(11)	C56C5C54	110.3(14)
				C56C5C51	58.8(10)	C56C5C53	54.3(9)	C56C5C55	111.7(12)
Ni(Mei-tmhd) <sub>2</sub> (структура была рассчитана)									
Ni1 – N1	1.9255(1)	C1 – C2	1.5047(1)	N1Ni1O2	92.53	Ni1N1C6	119.62	Ni1N2C4	124.11
Ni1 – O1	1.8389(1)	C4 – C5	1.5121(1)	N1Ni1N2	180.00	C4N1C6	116.25	Ni1N2C6	119.62
Ni1 – N2	1.9255(1)	C4 – N2	1.3165(1)	N1Ni1O1	87.47	C1C2C3	121.66	C4N1C6	116.25
Ni1 – O2	1.8389(1)	C4 – C3	1.4235(1)	O1Ni1N2	87.47	C1C2O12	113.96	C1C2C3	121.66
C1 – C2	1.5047(1)	N2 – C6	1.4816(1)	O2Ni1O1	180.00	C3C2O2	124.37	C1C2O1	113.96
C4 – C5	1.5121(1)	C2 – C3	1.3707(1)	N2Ni1O2	92.53	C4C3C2	123.57	C3C2O2	124.37
C4 – N1	1.3165(1)	C2 – O2	1.2967(1)	C5C4N1	120.92	Ni1O2C2	126.32	C4C3C2	123.57
C4 – C3	1.4235(1)	C2 – C3	1.3707(1)	C5C4C3	116.14	C5C4C3	116.14	Ni1O2C2	126.32
N1 – C6	1.4816(1)	C2 – O1	1.2967(1)	N1C4C3	122.91	Ni1N1C4	124.11	N1C4C3	122.91
				C5C4N1	120.92				

Продолжение таблицы 4

Co(i-асас) <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> +X,1/2-Y,1/2-Z; <sup>2</sup> -X,1/2-Y,+Z; <sup>3</sup> -X,+Y,1/2-Z; <sup>4</sup> -X,+Y,3/2-Z; <sup>5</sup> -1/2-X,1-Y,+Z; <sup>6</sup> +X,1/2-Y,3/2-Z)											
Связь	d, Å	Связь	d, Å	Угол	ω, °	Угол	ω, °	Угол	ω, °	Угол	ω, °
Co1 – O7	1.821(10)	C15 – C6	1.44(3)	O7Co1O7 <sup>1</sup>	135.6(6)	C14O7Co1 <sup>1</sup>	130.1(10)	C1C14O7	113.5(14)	O8 <sup>2</sup> Co1O8	88.9(12)
Co1 – O7 <sup>1</sup>	1.821(10)	C15 – C2	1.57(3)	O7 <sup>2</sup> Co1O7 <sup>1</sup>	107.3(6)	C14 O7 O8 <sup>3</sup>	117.7(11)	C1C14C6	120.8(17)	O8 <sup>3</sup> Co1O8	103.6(13)
Co1 – O7 <sup>2</sup>	1.821(10)	O1 – C3	1.289(15)	O7 <sup>2</sup> Co1O7	89.3(6)	O7 <sup>3</sup> O8Co1	66.4(9)	C6C15O8	113(2)	O8 <sup>3</sup> Co1O8 <sup>1</sup>	88.9(12)
Co1 – O7 <sup>3</sup>	1.821(10)	O2 – C4	1.312(16)	O7 <sup>3</sup> Co1O7 <sup>1</sup>	89.3(6)	C15O8Co1	132.2(16)	C2C15O8	118.7(19)	O8 <sup>3</sup> Co1O8 <sup>2</sup>	141.7(13)
Co1 – O8	1.89(2)	C3 – C5	1.484(16)	O7 <sup>3</sup> Co1O7	107.3(6)	C15O8O7 <sup>3</sup>	127.5(17)	C2C15C6	127.9(18)	C8C3O1	117.5(13)
Co1 – O8 <sup>3</sup>	1.89(2)	C3 – C8	1.60(3)	O7 <sup>3</sup> Co1O7 <sup>2</sup>	135.6(6)	C6C14O7	125.5(15)	C3O1Co2 <sup>4</sup>	129.2(9)	C8C3C5	110.0(13)
Co1 – O8 <sup>1</sup>	1.89(2)	C4 – C5	1.418(16)	O8Co1O7	91.0(8)	O8 <sup>2</sup> Co1O7	176.8(6)	C4O2Co2 <sup>4</sup>	129.0(10)	C5C4O2	124.2(12)
Co1 – O8 <sup>2</sup>	1.89(2)	C4 – C7 <sup>5</sup>	1.498(18)	O8Co1O7 <sup>1</sup>	74.6(8)	O8 <sup>2</sup> Co1O7 <sup>2</sup>	91.0(8)	C5C3O1	122.9(11)	C7 <sup>5</sup> C4O2	121.5(12)
Co2 – O1 <sup>4</sup>	1.851(10)	C5 – C7	0.930(16)	O8Co1O7 <sup>2</sup>	176.8(6)	O8 <sup>2</sup> Co1O7 <sup>3</sup>	74.6(8)	O8 <sup>3</sup> Co1O7 <sup>1</sup>	176.8(6)	C7 <sup>5</sup> C4C5	111.6(11)
Co2 – O1	1.851(10)	C2 – C9	1.04(4)	O8Co1O7 <sup>3</sup>	41.4(7)	O8 <sup>2</sup> Co1O7 <sup>1</sup>	41.4(7)	O8 <sup>3</sup> Co1O7	41.4(7)	C4C5C3	118.3(12)
Co2 – O2 <sup>4</sup>	1.854(11)	C8 – C8 <sup>6</sup>	0.95(4)	O2Co2O1	93.0(6)	O8 <sup>1</sup> Co1O7 <sup>1</sup>	91.0(8)	O8 <sup>3</sup> Co1O7 <sup>3</sup>	91.0(8)	C7C5C3	144.7(14)
Co2 – O2	1.854(11)	C9 – C10	1.87(7)	O2Co2O1 <sup>4</sup>	178.3(3)	O8 <sup>1</sup> Co1O7	74.6(8)	O8 <sup>3</sup> Co1O7 <sup>2</sup>	74.6(8)	C7C5C4	96.9(12)
O7 – C14	1.244(17)			O2Co2O2 <sup>4</sup>	86.8(7)	O8 <sup>1</sup> Co1O7 <sup>3</sup>	176.8(6)	O8 <sup>1</sup> Co1O8	141.7(13)	C15C6C14	128(2)
O8 – C15	1.37(3)			O8 <sup>3</sup> O7Co1 <sup>1</sup>	72.2(10)	O8 <sup>1</sup> Co1O7 <sup>2</sup>	41.4(7)	O8 <sup>1</sup> Co1O8 <sup>2</sup>	103.6(13)	C9C2C15	113(3)
C14 – C6	1.35(2)			O1Co2O1 <sup>4</sup>	87.3(6)	O2 <sup>4</sup> Co2O1 <sup>4</sup>	93.0(6)	C8 <sup>6</sup> C8C3	106(3)	C10C9C2	112(3)
C14 – C1	1.58(2)			O2 <sup>4</sup> Co2O1	178.3(3)	C5C7C4 <sup>5</sup>	139.6(13)				
Co(pda)(hfac) <sub>2</sub>											
Co1 – O2	2.1076(8)	F11 – C10	1.3403(13)	O2Co1N1	88.18(4)	O3C7C8	129.19(9)	F7C6F8	107.24(9)		
Co1 – O3	2.0814(9)	F4 – C5	1.3300(13)	O2Co1N2	176.02(3)	F1C1F2	107.60(9)	F7C6C7	111.28(9)		
Co1 – O4	2.0960(9)	N1 – C13	1.4894(14)	O3Co1O2	93.08(4)	F1C1F3	106.72(9)	F9C6F7	107.42(9)		
Co1 – O1	2.0929(9)	F8 – C6	1.3394(12)	O3Co1O4	86.52(3)	O4Co1N1	90.92(4)	F9C6F8	107.51(9)		
Co1 – N1	2.1111(10)	N2 – C11	1.4892(14)	O3Co1O1	87.30(4)	O4Co1N2	93.42(4)	F9C6C7	112.61(9)		
Co1 – N2	2.1419(10)	F6 – C5	1.3326(14)	O3Co1N1	177.14(3)	O1Co1O2	87.43(4)	F8C6C7	110.54(8)		
F10 – C10	1.3376(12)	C9 – C8	1.3903(14)	O3Co1N2	89.65(4)	O1Co1O4	173.01(3)	C2O1Co1	125.82(7)		
O2 – C4	1.2497(13)	C9 – C10	1.5373(15)	O4Co1O2	89.63(4)	O1Co1N1	95.32(4)	C13N1Co1	115.95(7)		
F7 – C6	1.3325(12)	F5 – C5	1.3315(14)	O2Co1N1	88.18(4)	O1Co1N2	89.82(4)	C11N2Co1	115.86(7)		
O3 – C7	1.2479(13)	C12 – C11	1.5188(15)	O2Co1N2	176.02(3)	N1Co1N2	89.22(4)	O4C9C8	129.02(9)		
O4 – C9	1.2577(13)	C12 – C13	1.5252(15)	F1C1F2	107.60(9)	C4O2Co1	125.78(7)	O4C9C10	113.97(9)		
O1 – C2	1.2550(13)	C2 – C1	1.5403(15)	F1C1F3	106.72(9)	C7O3Co1	126.37(7)	C8C9C10	116.90(9)		
F2 – C1	1.3341(13)	C2 – C3	1.3978(14)	F1C1C2	111.72(9)	C9O4Co1	125.83(7)	C11C12C13	115.50(9)		
F12 – C10	1.3318(13)	C4 – C3	1.4002(15)	O2C4C3	129.09(9)	O3C7C6	114.72(9)	O1C2C1	114.43(9)		
F3 – C1	1.3370(13)	C4 – C5	1.5427(14)	O2C4C5	114.52(9)	C8C7C6	116.08(9)	F10C10F11	107.12(9)		
F1 – C1	1.3336(13)	C7 – C8	1.3978(14)	C3C4C5	116.36(9)	N2C11C12	112.30(9)	F10C10C9	113.86(8)		

Продолжение таблицы 4

Co(pda)(tmhd) <sub>2</sub>											
Связь	d, Å	Связь	d, Å	Угол	ω, °	Угол	ω, °	Угол	ω, °	Угол	ω, °
Co1–O3	2.050(1)	C11–C112	1.534(3)	O3Co1N1	91.84(4)	Co1N1C1	114.10(8)	C12C13C14	125.7(1)	C21C22C23	119.4(1)
Co1–N1	2.1380(9)	C11–C113	1.532(2)	O3Co1O2	89.69(4)	N1C1C2	112.8(1)	O2C14C13	124.8(1)	C22C23C24	125.2(1)
Co1–O2	2.0560(9)	C12–C13	1.401(1)	O3Co1N2	87.91(4)	Co1O2C14	128.86(9)	O2C14C15	114.6(1)	O4C24C23	124.9(1)
Co1–N2	2.182(1)	C13–C14	1.412(2)	O3Co1O1	175.07(4)	Co1N2C3	117.71(9)	C13C14C15	120.6(1)	O4C24C25	115.8(1)
Co1–O1	2.072(1)	C14–C15	1.544(2)	O3Co1O4	86.74(4)	C1C2C3	115.2(1)	C14C15C151	114.0(1)	C23C24C25	119.2(1)
Co1–O4	2.073(1)	C15–C151	1.532(3)	N1Co1O2	175.78(4)	Co1O1C12	127.15(9)	C14C15C152	108.9(1)	C24C25C251	109.1(1)
O3–C22	1.263(2)	C15–C152	1.531(2)	N1Co1N2	87.86(4)	N2C3C2	111.5(1)	C14C15C153	106.3(1)	C24C25C252	107.0(1)
N1–C1	1.485(2)	C15–C153	1.536(2)	N1Co1O1	90.60(4)	Co1O4C24	122.64(9)	C151C15C152	109.2(1)	C24C25C253	113.2(1)
C1–C2	1.522(2)	C21–C22	1.539(2)	N1Co1O4	94.50(4)	C12C11C111	106.2(1)	C151C15C153	109.5(1)	C251C25C252	109.5(1)
O2–C14	1.259(2)	C21–C214	1.380(4)	O2Co1N2	88.27(4)	C12C11C112	114.0(1)	C22C21C214	112.5(2)	C251C25C253	107.9(1)
N2–C3	1.480(2)	C21–C215	1.774(4)	O2Co1O1	87.59(4)	C12C11C113	110.2(1)	C22C21C215	100.6(2)	C252C25C253	110.0(1)
C2–C3	1.522(2)	C21–C216	1.482(5)	O2Co1O4	89.51(4)	C111C11C112	108.6(1)	C22C21C216	115.4(3)	C152C15C153	108.9(1)
O1–C12	1.274(2)	C22–C23	1.405(2)	N2Co1O1	87.91(4)	C111C11C113	109.1(1)	C214C21C215	104.7(2)	C21C22C23	119.4(1)
O4–C24	1.272(2)	C23–C24	1.398(2)	N2Co1O4	174.22(4)	C112C11C113	108.7(1)	C214C21C216	118.8(3)		
C11–C12	1.546(2)	C24–C25	1.540(2)	O1Co1O4	97.34(4)	O1C12C11	114.8(1)	C215C21C216	101.5(3)		
C11–C111	1.530(2)	C25–C251	1.533(3)	Co1O3C22	125.10(9)	O1C12C13	125.4(1)	O3C22C21	115.5(1)		
C25–C252	1.536(2)	C25–C253	1.533(2)	O3Co1N1	91.84(4)	C11C12C13	119.7(1)	O3C22C23	125.0(1)		
Ni(pda)(hfac) <sub>2</sub>											
Ni1 – O41	2.070(1)	F352 – C52	1.322(2)	O41Ni1O42	91.79(5)	Ni1O22C22	124.5(1)	C32C22C12	116.9(2)	C21C31C41	122.7(2)
Ni1 – O42	2.058(2)	F152 – C52	1.333(3)	O41Ni1O22	88.45(5)	Ni1O21C21	124.9(1)	O41C41C51	114.8(2)	F112C12F312	106.7(2)
Ni1 – O22	2.067(1)	F251 – C51	1.345(3)	O41Ni1O21	89.19(5)	Ni1N5C4	116.6(1)	O41C41C31	129.1(2)	F112C12F212	106.7(2)
Ni1 – O21	2.061(1)	F212 – C12	1.333(2)	O41Ni1N5	88.45(6)	O42C42C32	129.1(2)	C51C41C31	116.1(2)	F112C12C22	113.6(2)
Ni1 – N5	2.065(2)	N5 – C4	1.490(2)	O41Ni1N1	178.58(6)	O42C42C52	114.5(2)	F251C51C41	112.5(2)	F312C12F212	108.2(2)
Ni1 – N1	2.082(2)	C42 – C32	1.394(2)	O42Ni1O22	88.64(5)	C32C42C52	116.4(2)	F251C51F351	106.2(2)	F312C12C22	111.8(2)
O41 – C41	1.245(2)	C42 – C52	1.535(3)	O42Ni1O21	86.62(5)	F311C11F211	108.0(2)	F251C51F151	105.7(2)	F212C12C22	109.6(2)
O42 – C42	1.245(2)	C11 – C21	1.536(2)	O42Ni1N5	179.13(6)	F311C11F6	106.3(2)	C41C51F351	109.8(2)	Ni1N1C2	116.2(1)
O22 – C22	1.254(2)	C21 – C31	1.386(3)	O42Ni1N1	89.50(6)	F311C11C21	110.0(2)	C41C51F151	111.7(2)	C2C3C4	115.4(2)
O21 – C21	1.251(2)	C22 – C32	1.387(3)	O22Ni1O21	174.64(6)	F211C11F6	107.2(2)	F351C51F151	110.7(2)	N1C2C3	112.0(2)
F112 – C12	1.335(3)	C22 – C12	1.537(2)	O22Ni1N5	90.53(6)	F211C11C21	113.3(2)	C42C32C22	122.1(2)	N5C4C3	111.7(2)
311 – C11	1.333(3)	C41 – C51	1.537(3)	O22Ni1N1	92.18(6)	F6C11C21	111.8(2)	F252C52F352	107.1(2)		
312 – C12	1.326(2)	C41 – C31	1.397(2)	O21Ni1N5	94.22(6)	O21C21C11	114.4(2)	F252C52F152	106.4(2)		
F211 – C11	1.326(3)	C51 – F351	1.318(3)	O21Ni1N1	90.29(6)	O21C21C31	129.2(2)	F252C52C42	112.0(2)		
F252 – C52	1.325(2)	C51 – F151	1.304(3)	N5Ni1N1	90.27(7)	C11C21C31	116.4(2)	F352C52F152	107.5(2)		
F6 – C11	1.331(3)	N1 – C2	1.487(2)	Ni1O41C41	124.8(1)	O22C22C32	129.3(2)	F352C52C42	113.0(2)		
C3 – C2	1.514(3)	C3 – C4	1.514(3)	Ni1O42C42	125.0(1)	O22C22C12	113.8(2)	F152C52C42	110.4(2)		

Продолжение таблицы 4

Ni(pda)(tmhd) <sub>2</sub>											
Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω, °	Угол	ω, °	Угол	ω, °	Угол	ω, °
Ni1 – O1	2.026(2)	C10 – C25	1.534(4)	O4Ni1O3	176.02(7)	Ni1O4C12	125.7(1)	C16C10C25	106.3(2)	C20C19C24	108.0(2)
Ni1 – N6	2.085(2)	C10 – C16	1.544(2)	O4Ni1O2	95.10(7)	Ni1O3C13	125.0(1)	C16C10C26	114.1(2)	C20C19C29	109.5(2)
Ni1 – O4	2.052(2)	C11 – C14	1.514(4)	O4Ni1N6	90.50(7)	Ni1O2C15	122.2(1)	C22C10C25	108.7(2)	C24C19C29	110.1(2)
Ni1 – O2	2.050(2)	C13 – C17	1.399(3)	O4Ni1O1	89.48(7)	Ni1N6C11	114.2(1)	C22C10C26	109.3(2)	C13C21C3A	112.5(3)
Ni1 – O3	2.023(2)	C13 – C21	1.543(4)	O4Ni1N5	87.73(8)	Ni1O1C16	127.6(2)	C25C10C26	109.5(2)	C13C21C2A	111.7(3)
Ni1 – N5	2.120(2)	C14 – C18	1.516(3)	O3Ni1O2	88.34(7)	Ni1N5C18	117.4(2)	N6C11C14	112.7(2)	C13C21C1A	106.6(3)
O1 – C16	1.253(3)	C15 – C17	1.393(4)	O3Ni1N6	91.29(7)	C12C8C23	114.1(2)	O4C12C8	115.1(2)	C3AC21C2A	113.7(4)
C8 – C23	1.534(5)	C15 – C19	1.541(3)	O3Ni1O1	88.58(7)	C12C8C27	110.8(2)	O4C12C9	125.5(2)	C3AC21C1A	108.0(4)
C8 – C28	1.530(4)	C19 – C20	1.525(5)	O3Ni1N5	88.73(8)	C12C8C28	105.6(2)	C8C12C9	119.3(2)	C2AC21C1A	103.6(4)
C8 – C27	1.518(4)	C19 – C29	1.539(4)	O2Ni1N6	93.53(7)	C23C8C27	109.3(3)	O3C13C17	125.1(2)	O2C15C17	125.2(2)
C8 – C12	1.543(3)	C19 – C24	1.534(3)	O2Ni1O1	88.88(7)	C23C8C28	107.9(3)	O3C13C21	115.2(2)	O2C15C19	115.4(2)
C9 – C12	1.403(2)	C21 – C1A	1.58(1)	O2Ni1N5	175.92(8)	C27C8C28	108.8(2)	C17C13C21	119.7(2)	C17C15C19	119.3(2)
C9 – C16	1.412(3)	C21 – C3A	1.462(5)	N6Ni1O1	177.59(7)			C11C14C18	115.3(2)	O1C16C9	125.2(2)
N5 – C18	1.474(4)	C21 – C2A	1.516(6)	N6Ni1N5	89.37(8)			C9C16C10	120.4(2)	O1C16C10	114.3(2)
N6 – C11	1.492(3)	C10 – C22	1.534(4)	O1Ni1N5	88.21(8)					C13C17C15	125.5(2)
C10 – C26	1.533(4)										
Ni(pda)(ptac) <sub>2</sub>											
Ni1 – O1	2.051(2)	C1 – C2	1.525(4)	O1Ni1O2	89.08(7)	Ni1O4C12	128.2(2)	C4C5C8	109.5(2)	C12C13C15	107.3(5)
Ni1 – O2	2.028(2)	C1 – C3	1.373(3)	O1Ni1O3	91.08(7)	Ni1N1C23	118.5(2)	C6C5C7	110.7(3)	C12C13C16	107.0(4)
Ni1 – O3	2.084(2)	C3 – C4	1.424(4)	O1Ni1O4	87.73(7)	Ni1N2C25	116.6(2)	C6C5C8	108.6(2)	C14C13C15	114.5(7)
Ni1 – O4	2.062(2)	C4 – C5	1.530(3)	O1Ni1N1	176.10(8)	O1C1C2	112.5(2)	C7C5C8	109.3(2)	C14C13C16	108.4(6)
Ni1 – N1	2.069(2)	C5 – C6	1.531(4)	O1Ni1N2	92.97(8)	O1C1C3	130.1(2)	O3C9C10	112.3(2)	C15C13C16	105.4(6)
Ni1 – N2	2.064(2)	C5 – C7	1.529(5)	O2Ni1O3	175.79(7)	C2C1C3	117.3(2)	O3C9C11	130.0(3)	N1C23C24	111.4(2)
O1 – C1	1.272(3)	C5 – C8	1.526(5)	O2Ni1O4	87.88(8)	F1C2F2	105.4(3)	C10C9C11	117.7(2)	C23C24C25	114.7(3)
O2 – C4	1.247(3)	C9 – C10	1.529(4)	O2Ni1N1	88.41(8)	F1C2F3	106.5(3)	F4C10F5	108.8(4)	N2C25C24	112.4(2)
O3 – C9	1.277(4)	C9 – C11	1.364(4)	O2Ni1N2	93.74(8)	F1C2C1	110.8(2)	F4C10F6	109.2(3)		
O4 – C12	1.246(4)	C11 – C12	1.425(4)	O3Ni1O4	87.93(7)	F2C2F3	106.8(2)	F4C10C9	112.6(3)		
N1 – C23	1.482(4)	C12 – C13	1.537(5)	O3Ni1N1	91.21(8)	F2C2C1	114.8(2)	F5C10F6	108.0(4)		
N2 – C25	1.485(4)	C13 – C14	1.47(1)	O3Ni1N2	90.45(8)	F3C2C1	112.1(2)	F5C10C9	109.0(3)		
F1 – C2	1.326(5)	C13 – C15	1.47(1)	O4Ni1N1	89.21(8)	C1C3C4	123.8(3)	F6C10C9	109.1(3)		
F2 – C2	1.327(3)	C13 – C16	1.66(1)	O4Ni1N2	178.25(8)	O2C4C3	123.9(2)	C9C11C12	124.9(3)		
F3 – C2	1.324(3)	C23 – C24	1.508(4)	N1Ni1N2	90.16(8)	O2C4C5	117.4(2)	O4C12C11	123.5(3)		
F4 – C10	1.323(4)	C24 – C25	1.520(4)	Ni1O1C1	121.9(2)	C3C4C5	118.7(2)	O4C12C13	116.7(3)		
F5 – C10	1.369(6)	C26 – O5	1.400(4)	Ni1O2C4	127.9(2)	C4C5C6	111.1(2)	C11C12C13	119.8(3)		
F6 – C10	1.429(8)			Ni1O3C9	122.1(2)	C4C5C7	107.5(2)	C12C13C14	113.7(5)		



Продолжение таблицы 4

Ni(dmpda)(tmhd)(tBuCOO)											
Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å	Угол	$\omega$ , °	Угол	$\omega$ , °	Угол	$\omega$ , °	Угол	$\omega$ , °
Ni1-O1A	2.027(3)	Ni2-O1B	2.031(3)	O1ANi1O3A	88.03(12)	C4AC5AC51A	113.8(5)	N1BNi2O3B	166.61(13)	C72BC7BC6B	106.7(5)
Ni1-O2A	1.990(3)	Ni2-O2B	1.988(3)	O1ANi1O4A	89.01(12)	C4AC5AC52A	107.1(4)	N1BNi2O4B	105.85(13)	C73BC7BC6B	111.7(5)
Ni1-O3A	2.146(3)	Ni2-O3B	2.148(3)	O1ANi1N1A	91.66(13)	C52AC5AC51A	109.0(5)	N1BNi2N2B	89.80(15)	C73BC7BC71B	111.4(7)
Ni1-O4A	2.175(3)	Ni2-O4B	2.186(3)	O1ANi1N2A	177.02(14)	C53AC5AC4A	108.5(4)	N1BNi2C6B	136.43(16)	C73BC7BC72B	107.2(7)
Ni1-N1A	2.072(4)	Ni2-N1B	2.074(4)	O1ANi1C6A	87.56(13)	C53AC5AC51A	108.7(5)	N2BNi2O3B	90.69(14)	N1BC8BC9B	113.3(4)
Ni1-N2A	2.075(4)	Ni2-N2B	2.084(4)	O2ANi1O1A	89.69(13)	C53AC5AC52A	109.7(4)	N2BNi2O4B	89.80(14)	C8BC9BC10B	112.8(4)
Ni1-C6A	2.482(5)	Ni2-C6B	2.502(5)	O2ANi1O3A	99.88(13)	O3AC6ANi1	59.9(2)	N2BNi2C6B	90.73(15)	C8BC9BC91B	106.5(4)
O1A-C2A	1.279(6)	O1B-C2B	1.272(5)	O2ANi1O4A	160.90(13)	O3AC6AC7A	117.4(4)	C2BO1BNi2	124.0(3)	C10BC9BC91B	106.3(4)
O2A-C4A	1.277(5)	O2B-C4B	1.276(6)	O2ANi1N1A	93.41(14)	O4AC6ANi1	61.2(2)	C4BO2BNi2	126.0(3)	C92BC9BC8B	111.6(4)
O3A-C6A	1.269(6)	O3B-C6B	1.258(6)	O2ANi1N2A	89.48(15)	O4AC6AO3A	121.0(4)	C6BO3BNi2	90.7(3)	C92BC9BC10B	110.2(4)
O4A-C6A	1.253(5)	O4B-C6B	1.274(6)	O2ANi1C6A	130.58(15)	O4AC6AC7A	121.6(4)	C6BO4BNi2	88.5(3)	C92BC9BC91B	109.0(4)
N1A-C8A	1.487(5)	N1B-C8B	1.486(5)	O3ANi1O4A	61.04(12)	C7AC6ANi1	176.8(4)	C8BN1BNi2	114.7(3)	N2BC10BC9B	113.6(4)
N2A-C10A	1.482(6)	N2B-C10B	1.478(6)	O3ANi1C6A	30.73(14)	C6AC7AC71A	109.7(5)	C10BN2BNi2	116.7(3)	O2AC4AC3A	124.9(5)
C1A-C2A	1.532(6)	C1B-C2B	1.546(6)	O4ANi1C6A	30.32(14)	C6AC7AC72A	107.6(4)	C11BC1BC2B	110.8(4)	O2AC4AC5A	112.9(4)
C1A-C11A	1.505(8)	C1B-C11B	1.514(7)	N1ANi1O3A	166.71(14)	C71AC7AC72A	108.9(5)	C11BC1BC12B	108.6(5)	C3AC4AC5A	122.2(4)
C1A-C12A	1.544(8)	C1B-C12B	1.538(7)	N1ANi1O4A	105.68(14)	C73AC7AC6A	111.4(4)	C12BC1BC2B	113.5(4)	O3BNi2O4B	60.77(12)
C1A-C13A	1.491(8)	C1B-C13B	1.513(7)	N1ANi1N2A	91.25(15)	C73AC7AC71A	109.4(5)	C13BC1BC2B	107.1(4)	O3BNi2C6B	30.19(14)
C2A-C3A	1.392(7)	C2B-C3B	1.394(6)	N1ANi1C6A	135.98(16)	C73AC7AC72A	109.8(5)	C13BC1BC11B	108.5(5)	O4BNi2C6B	30.59(13)
C3A-C4A	1.395(6)	C3B-C4B	1.399(7)	N2ANi1O3A	89.29(13)	N1AC8AC9A	113.4(4)	C13BC1BC12B	108.3(5)	C7BC6BNi2	177.5(4)
C4A-C5A	1.535(7)	C4B-C5B	1.540(7)	N2ANi1O4A	90.84(14)	C10AC9AC8A	112.2(4)	O1BC2BC1B	115.0(4)	C71BC7BC6B	112.0(5)
C5A-C51A	1.540(8)	C5B-C51B	1.496(8)	N2ANi1C6A	90.80(15)	C10AC9AC91A	106.8(4)	O1BC2BC3B	125.3(4)	C71BC7BC72B	107.5(7)
C5A-C52A	1.537(7)	C5B-C52B	1.493(8)	C2AO1ANi1	123.4(3)	C10AC9AC92A	110.5(4)	C3BC2BC1B	119.6(4)		
C5A-C53A	1.530(7)	C5B-C53B	1.538(8)	C4AO2ANi1	124.8(3)	C91AC9AC8A	105.9(4)	C2BC3BC4B	126.1(5)		
C6A-C7A	1.535(6)	C6B-C7B	1.541(7)	C6AO3ANi1	89.4(3)	C92AC9AC8A	111.1(4)	O2BC4BC3B	124.3(4)		
C7A-C71A	1.536(8)	C7B-C71B	1.487(9)	C6AO4ANi1	88.5(3)	C92AC9AC91A	110.1(4)	O2BC4BC5B	113.9(4)		
C7A-C72A	1.539(7)	C7B-C72B	1.519(9)	C8AN1ANi1	114.8(3)	N2AC10AC9A	113.7(4)	C3BC4BC5B	121.8(4)		
C7A-C73A	1.511(7)	C7B-C73B	1.477(8)	C10AN2ANi1	117.4(3)	O1BNi2O3B	87.49(13)	C51BC5BC4B	106.7(4)		
C8A-C9A	1.543(6)	C8B-C9B	1.527(7)	C2AC1AC12A	105.8(4)	O1BNi2O4B	89.67(12)	C51BC5BC53B	109.5(5)		
C9A-C10A	1.519(7)	C9B-C10B	1.536(7)	C11AC1AC2A	111.2(4)	O1BNi2N1B	92.07(14)	C52BC5BC4B	108.2(4)		
C9A-C91A	1.542(6)	C9B-C91B	1.548(6)	C11AC1AC12A	107.2(6)	O1BNi2N2B	178.13(14)	C52BC5BC51B	110.9(6)		
C9A-C92A	1.531(7)	C9B-C92B	1.524(6)	C13AC1AC2A	114.0(5)	O1BNi2C6B	87.90(14)	C52BC5BC53B	108.1(5)		
				C13AC1AC11A	112.2(6)	O2BNi2O1B	89.90(13)	C53BC5BC4B	113.4(4)		
				C13AC1AC12A	105.8(6)	O2BNi2O3B	99.25(13)	O3BC6BNi2	59.1(2)		
				O1AC2AC1A	114.1(4)	O2BNi2O4B	160.02(13)	O3BC6BO4B	120.0(4)		
				O1AC2AC3A	124.2(4)	O2BNi2N1B	94.13(14)	O3BC6BC7B	119.7(4)		
				C3AC2AC1A	121.7(5)	O2BNi2N2B	89.98(15)	O4BC6BNi2	60.9(2)		
				C2AC3AC4A	126.4(5)	O2BNi2C6B	129.44(15)	O4BC6BC7B	120.3(4)		



Таблица 5. Данные ИК-спектроскопии комплексов Ni(II) и Co(II)

Комплекс	Ик ( $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$ )
Ni(pda)(hfac) <sub>2</sub>	3352.5, 3287.4, 3189.0, 3141.0, 2956.1, 2896.5, 1641.9, 1600.3, 1566.1, 1533.2, 1501.0, 1457.5, 1397.8, 1348.8, 1250.9, 1218.0, 1153.0, 1061.1, 1006.8, 947.1, 892.8, 870.7, 789.6, 762.1, 735.3, 675.6, 621.3, 588.4, 582.7, 474.4
Ni(pda)(tfac) <sub>2</sub>	3341.7, 3287.4, 3189.5, 2940.0, 2896.5, 2852.9, 1625.8, 1517.1, 1484.3, 1446.7, 1359.6, 1289.2, 124.1, 1196.6, 1153.0, 1131.6, 1055.8, 1006.8, 941.1, 898.2, 854.6, 778.2, 729.9, 609.8, 566.9, 469.0, 414.7
Ni(pda)(acac) <sub>2</sub>	3336.4, 3309.6, 3274, 3184.2, 2983.6, 2923.9, 2875.0, 1604.3, 1506.4, 1462.8, 1408.5, 1354.5, 1294.5, 1278.4, 1250.9, 1191.3, 1153.0, 1126.2, 1066.5, 1044.4, 995.4, 919.7, 903.8, 860.0, 751.4, 648.1, 593.8, 560.9, 469.0, 409.4
Ni(pda)(tmhd) <sub>2</sub>	3369.2, 3298.2, 3271.3, 3195.6, 2966.9, 2923.9, 2864.3, 1582.2, 1501.0, 1473.6, 1424.6, 1403.9, 1343.5, 1305.3, 1272.4, 1245.6, 1218.0, 1175.2, 1120.9, 1109.5, 1071.9, 1049.6, 990.0, 896.2, 870.7, 827.1, 789.6, 740.6, 593.8, 539.5, 490.5, 392.6
Ni(pda)(ptac) <sub>2</sub>	3320.3, 3282.0, 3173.8, 2940.0, 2869.7, 1593.0, 1506.4, 1429.9, 1397.8, 1343.5, 1321.9, 1294.5, 1267.0, 1250.9, 1180.5, 1158.4, 1082.6, 1033.7, 1017.6, 952.5, 914.3, 876.1, 805.7, 751.4, 723.8, 637.0, 560.9, 474.4
Co(pda)(hfac) <sub>2</sub>	3353.3, 3288.4, 3150.6, 2954.8, 2898.2, 1645.7, 1601.3, 1565.7, 1538.9, 1479.3, 1400.1, 1346.9, 1259.1, 1221.7, 1148.6, 1094.1, 1003.8, 895.7, 891.5, 808.3, 789.6, 744.7, 671.3, 587.1, 528.2, 476.2, 389.7
Co(pda)(tmhd) <sub>2</sub>	3371.1, 3301.4, 3267.2, 3188.6, 2952.3, 2928.1, 2868.6, 1580.8, 1500.7, 1471.4, 1423.6, 1400.9, 1342.7, 1306.2, 1275.1, 1242.7, 1216.9, 1181.3, 1122.2, 1106.9, 1068.2, 1052.3, 996.1, 899.3, 887.2, 832.7, 792.2, 742.1, 590.2, 543.3, 487.6
Co(i-acac) <sub>2</sub>	3283.0, 3059.2, 2953.1, 2916.4, 1573.4, 1524.4, 1464.8, 1432.6, 1388.5, 1351.8, 1248.5, 1226.8, 1179.0, 1022.4, 932.7, 824.0, 799.8, 766.2, 678.0, 658.4, 624.7, 548.3, 483.4
Co(Mei-acac) <sub>2</sub>	3059.2, 2981.5, 2913.9, 2865.7, 2802.2, 1585.0, 1507.8, 1457.3, 1422.8, 1388.5, 1273.2, 1222.7, 1131.5, 1092.0, 996.7, 938.5, 859.0, 762.0, 681.1, 645.5, 603.0, 468.7, 446.2, 406.4
Co(i-tmhd) <sub>2</sub>	3354.6, 2958.7, 2867.3, 1564.8, 1498.9, 1478.4, 1420.8, 1370.1, 1328.9, 1241.0, 1220.8, 1170.6, 1026.0, 930.0, 879.8, 801.5, 696.0, 663.8, 515.2, 409.0
Co(Mei-tmhd) <sub>2</sub>	2956.6, 2923.6, 2868.8, 1564.3, 1500.6, 1451.1, 1382.9, 1356.5, 1264.1, 1202.0, 1155.3, 1096.8, 900.9, 774.4, 734.7, 627.0, 519.9, 448.7
Ni(Mei-tmhd) <sub>2</sub>	2956.1, 2923.3, 2869.0, 1564.4, 1500.8, 1451.3, 1383.1, 1356.5, 1264.3, 1202.2, 1155.4, 1097.1, 901.3, 780.4, 736.7, 629.2, 524.1, 456.6
Co(Meii-acac) <sub>2</sub>	3070.4, 2976.3, 2907.8, 2862.5, 2825.8, 1544.3, 1525.1, 1477.9, 1432.8, 1362.2, 1257.7, 1136.0, 1066.0, 1023.6, 1013.4, 998.9, 847.7, 725.0, 678.9, 459.9
Ni(dmpda(acac)) <sub>2</sub>	3060.7, 2963.3, 2931.8, 2870.2, 1588.3, 1502.1, 1468.9, 1400.2, 1362.3, 1333.1, 1291.3, 1257.0, 1218.9, 1100.2, 1000.1, 925.7, 765.1, 682.0, 646.4, 511.0, 461.3
Co(dmpda(acac)) <sub>2</sub>	3061.6, 2956.6, 2932.7, 2869.3, 1586.5, 1500.9, 1470.8, 1397.7, 1364.3, 1331.1, 1289.4, 1255.0, 1221.5, 1102.0, 997.9, 929.7, 763.1, 684.0, 648.4, 509.0, 469.7

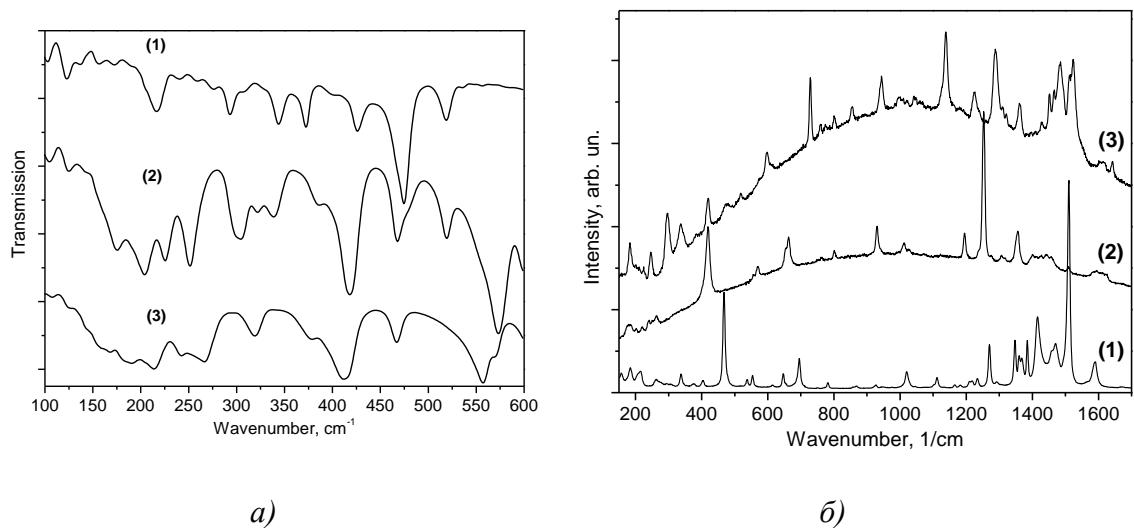
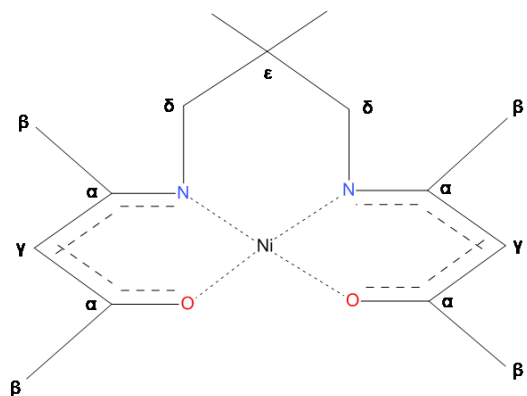


Рис.1. а) ИК- и б) КР-спектры записанные в дальневолновой области для Ni(dmpda(acac)<sub>2</sub>) (1), Ni(pda)(acac)<sub>2</sub> (2) and Ni(pda)(tfac)<sub>2</sub> (3)

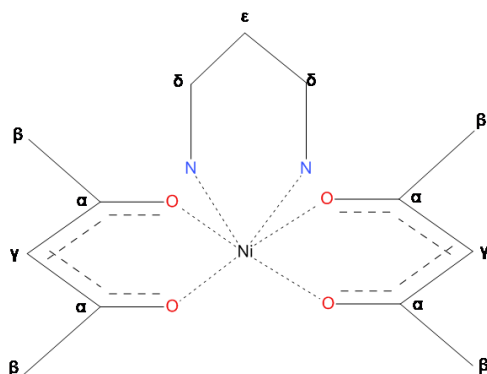
Таблица 6. Экспериментальные и расчетные волновые числа (см<sup>-1</sup>) наиболее интенсивных колебаний Ni(dmpda(acac)<sub>2</sub>), Ni(pda)(acac)<sub>2</sub>, Ni(pda)(tfac)<sub>2</sub> в спектрах ИК и КР



Экспериментальные волновые числа		Расчитанные	ИК интенсивности	КР интенсивность	Отнесение	Экспериментальные волновые числа
ИК	КР					
	184	187	0.04	0.01	A	HC <sub>β</sub> H торсионные
	206	195	0.25	4.08	A	HC <sub>β</sub> H торсионные, C <sub>m</sub> C <sub>ε</sub> C <sub>m</sub>
208		207	2.46	0.27	B	C <sub>α</sub> C <sub>β</sub> H, HC <sub>m</sub> H torsional
	214	214	0.12	0.97	A	NNiN, C <sub>δ</sub> C <sub>ε</sub> C <sub>δ</sub> , C <sub>δ</sub> C <sub>ε</sub> C <sub>m</sub>
248		251	0.49	5.58	B	C <sub>β</sub> C <sub>α</sub> C <sub>γ</sub> , Ni-O, HC <sub>m</sub> H торсионные
	262	262	0.01	5.74	A	HC <sub>m</sub> H торсионные, C <sub>m</sub> C <sub>ε</sub> C <sub>m</sub>
274		274	0.66	0.47	B	HC <sub>m</sub> H торсионные, C <sub>ε</sub> C <sub>m</sub> H
290		290	1.73	0.75	B	C <sub>β</sub> C <sub>α</sub> C <sub>γ</sub> , C <sub>δ</sub> C <sub>ε</sub> C <sub>m</sub> , NC <sub>δ</sub> C <sub>ε</sub>
299		300	0.83	2.11	A	C <sub>δ</sub> C <sub>ε</sub> C <sub>δ</sub> , NNiN, OC <sub>α</sub> C <sub>β</sub>

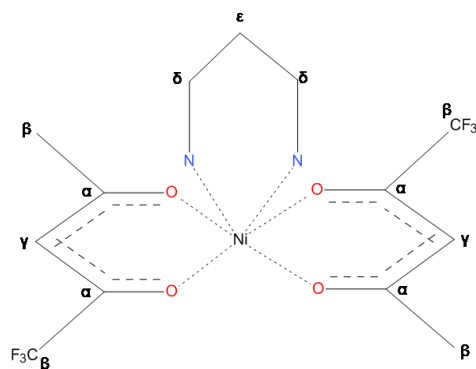
309		309	0.59	0.30	В	НС <sub>m</sub> Н торсионные
	337	330	0.03	5.66	А	C <sub>m</sub> C <sub>ε</sub> C <sub>m</sub> , NNiC <sub>δ</sub> , OC <sub>α</sub> C <sub>β</sub>
341		343	4.24	0.32	В	NC <sub>α</sub> C <sub>β</sub> , C <sub>δ</sub> C <sub>ε</sub> C <sub>m</sub>
374	375	375	7.39	1.14	В	NiO, C <sub>δ</sub> C <sub>ε</sub> C <sub>m</sub>
	402	398	0.58	2.36	А	NC <sub>δ</sub> C <sub>ε</sub> , C <sub>m</sub> C <sub>ε</sub> C <sub>m</sub>
408		407	2.02	0.58	В	NiNC <sub>δ</sub> , NC <sub>α</sub> C <sub>β</sub> , C <sub>ε</sub> C <sub>δ</sub> H
425		430	2.28	0.42	В	C <sub>δ</sub> C <sub>ε</sub> C <sub>m</sub> , NC <sub>δ</sub> C <sub>ε</sub>
	468	471	3.48	22.86	А	NiO, NiN, NiNC <sub>δ</sub> ,
474		474	44.78	1.31	В	NiO, NiN, NiNC <sub>δ</sub> , C <sub>δ</sub> C <sub>ε</sub> C <sub>m</sub>
519		519	8.92	0.37	В	C <sub>δ</sub> C <sub>ε</sub> C <sub>m</sub> , C <sub>δ</sub> C <sub>ε</sub> H, C <sub>β</sub> C <sub>α</sub> C <sub>γ</sub>
	537	546	0.21	0.98	А	OC <sub>α</sub> C <sub>β</sub> , C <sub>δ</sub> C <sub>ε</sub> C <sub>m</sub> , NC <sub>α</sub> C <sub>β</sub>
	554	566	0.01	3.09	В	C <sub>α</sub> C <sub>β</sub> H, NC <sub>α</sub> C <sub>β</sub>
655	647	670	3.26	0.55	А	C <sub>α</sub> C <sub>β</sub> H, NiO
676		679	2.64	0.38	В	C <sub>α</sub> C <sub>β</sub> H, C <sub>α</sub> C <sub>γ</sub> C <sub>α</sub> (C <sub>γ</sub> оор колебания)
688		691	14.04	0.05	В	NiO, NiN, C <sub>α</sub> C <sub>β</sub> H, NC <sub>δ</sub> C <sub>ε</sub>
	695	697	3.52	6.83	А	NiO, NiN, NC <sub>α</sub> C <sub>β</sub> , C <sub>α</sub> NC <sub>δ</sub>
742		766	2.73	5.32	А	C <sub>α</sub> C <sub>γ</sub> H (H оор колебания)
750		767	45.83	0.01	В	C <sub>α</sub> C <sub>γ</sub> H (H оор колебания)
	781	781	2.80	11.32	А	C <sub>δ</sub> C <sub>ε</sub> , C <sub>ε</sub> C <sub>m</sub>
860		867	8.51	1.30	В	C <sub>ε</sub> C <sub>δ</sub> H, C <sub>ε</sub> C <sub>m</sub> , NiN
	868	880	0.15	8.31	А	NiN, C <sub>α</sub> C <sub>γ</sub> C <sub>α</sub> , NC <sub>δ</sub> , C <sub>α</sub> C <sub>β</sub> H, C <sub>ε</sub> C <sub>m</sub> H
909		914	0.59	3.20	В	C <sub>δ</sub> C <sub>ε</sub> , C <sub>ε</sub> C <sub>m</sub> , C <sub>ε</sub> C <sub>m</sub> H, C <sub>α</sub> C <sub>β</sub>
923	926	927	3.55	4.78	А	C <sub>δ</sub> C <sub>ε</sub> , C <sub>ε</sub> C <sub>m</sub> , C <sub>ε</sub> C <sub>m</sub> H
	943	947	0.53	4.63	В	C <sub>δ</sub> C <sub>ε</sub> , C <sub>ε</sub> C <sub>m</sub> H
944		955	1.49	4.28	В	C <sub>ε</sub> C <sub>m</sub> H
955		970	14.37	10.78	А	C <sub>α</sub> C <sub>β</sub> , C <sub>α</sub> C <sub>γ</sub> C <sub>α</sub> , C <sub>α</sub> C <sub>γ</sub> O
1008		1027	21.91	0.27	В	C <sub>α</sub> C <sub>β</sub> H, NC <sub>δ</sub>
1018	1020	1041	12.12	1.21	А	C <sub>α</sub> C <sub>β</sub> H, C <sub>ε</sub> C <sub>m</sub> H
1048	1046	1044	10.77	1.18	В	C <sub>α</sub> C <sub>β</sub> H, C <sub>α</sub> C <sub>γ</sub>
1104		1123	9.08	0.33	В	NC <sub>δ</sub> , NC <sub>α</sub> C <sub>γ</sub> , C <sub>α</sub> C <sub>β</sub> H, C <sub>α</sub> C <sub>γ</sub> C <sub>α</sub>
1113	1111	1134	16.68	16.89	А	NC <sub>δ</sub> , C <sub>α</sub> C <sub>β</sub> , NC <sub>α</sub> C <sub>γ</sub> , C <sub>α</sub> C <sub>γ</sub> C <sub>α</sub>
1168	1165	1186	11.33	15.01	В	C <sub>ε</sub> C <sub>m</sub> , C <sub>δ</sub> C <sub>ε</sub> C <sub>m</sub> , NC <sub>δ</sub> H, C <sub>α</sub> C <sub>γ</sub> H
	1183	1206	0.38	5.80	А	NC <sub>δ</sub> H, C <sub>α</sub> C <sub>γ</sub> H, C <sub>ε</sub> C <sub>δ</sub> C <sub>ε</sub> , C <sub>ε</sub> C <sub>m</sub> H
1210	1210	1235	2.16	0.51	В	NC <sub>δ</sub> H, C <sub>α</sub> C <sub>γ</sub> H, C <sub>δ</sub> C <sub>ε</sub> , C <sub>ε</sub> C <sub>m</sub>
	1218	1250	3.98	3.44	А	C <sub>α</sub> C <sub>γ</sub> H, C <sub>ε</sub> C <sub>m</sub>
1237	1234	1257	25.18	27.81	В	C <sub>α</sub> C <sub>γ</sub> H, C <sub>δ</sub> C <sub>ε</sub> , C <sub>ε</sub> C <sub>m</sub> H
1274	1270	1294	27.48	13.75	А	NC <sub>δ</sub> H, C <sub>δ</sub> C <sub>ε</sub> , C <sub>ε</sub> C <sub>m</sub> , C <sub>α</sub> C <sub>β</sub> , C <sub>α</sub> C <sub>γ</sub> C <sub>α</sub>
1296	1293	1328	60.70	4.06	А	NC <sub>δ</sub> H, C <sub>α</sub> C <sub>β</sub> , C <sub>α</sub> C <sub>γ</sub>

1343	1347	1373	9.75	15.71	B	NC <sub>δ</sub> H, C <sub>α</sub> C <sub>γ</sub>
1354	1360	1383	38.47	23.79	A	NC <sub>δ</sub> H, C <sub>δ</sub> C <sub>ε</sub> , C <sub>ε</sub> C <sub>m</sub>
1361	1368	1397	12.30	18.27	A	C <sub>α</sub> C <sub>β</sub> H, C <sub>α</sub> C <sub>β</sub>
	1385	1407	2.23	16.81	A	C <sub>α</sub> C <sub>β</sub> H, C <sub>α</sub> C <sub>β</sub>
1385		1422	53.97	10.31	A	C <sub>ε</sub> C <sub>m</sub> H, HC <sub>m</sub> H, C <sub>ε</sub> C <sub>m</sub>
1415	1415	1459	377.00	45.88	A	HC <sub>β</sub> H, C <sub>α</sub> O, C <sub>α</sub> N, C <sub>α</sub> C <sub>γ</sub>
1429	1432	1471	2.46	9.68	A	HC <sub>β</sub> H, C <sub>α</sub> C <sub>β</sub> H
1460		1481	83.41	3.40	B	HC <sub>β</sub> H, HC <sub>δ</sub> H, HC <sub>m</sub> H
	1458	1481	8.19	9.89	A	HC <sub>β</sub> H, HC <sub>m</sub> H
	1470	1486	8.19	7.33	B	HC <sub>β</sub> H, HC <sub>δ</sub> H, HC <sub>m</sub> H
1477		1502	106.91	17.13	A	C <sub>α</sub> O, C <sub>α</sub> C <sub>γ</sub> , C <sub>α</sub> N, HC <sub>β</sub> H, HC <sub>δ</sub> H, HC <sub>m</sub> H
1512	1508	1523	142.90	11.00	A	C <sub>α</sub> O, C <sub>α</sub> C <sub>γ</sub> , C <sub>α</sub> N, HC <sub>β</sub> H, HC <sub>δ</sub> H,
1520	1516	1553	421.71	17.06	A	C <sub>α</sub> O, C <sub>α</sub> C <sub>γ</sub> , C <sub>α</sub> C <sub>γ</sub> H
1587	1587	1608	486.98	9.73	B	C <sub>α</sub> N, C <sub>α</sub> C <sub>γ</sub> , C <sub>α</sub> O, NC <sub>δ</sub> H
	1592	1616	0.13	15.57	A	C <sub>α</sub> C <sub>γ</sub> , C <sub>α</sub> O



Экспериментальные волновые числа		Расчитанные	ИК интенсивности	КР интенсивность	Отнесение
ИК	КР				
168		177	5.42	0.72	NiNC <sub>δ</sub> , диамин деформационные
190	202	194	3.14	2.45	NiO
215	220	205	15.45	0.91	NiO, диамин деформационные
	240	241	0.51	0.32	NiO, C <sub>α</sub> C <sub>γ</sub> C <sub>α</sub> , C <sub>β</sub> C <sub>α</sub> C <sub>γ</sub>
244	251	252	14.73	0.92	NiO, C <sub>β</sub> C <sub>α</sub> C <sub>γ</sub> , NNiN
266	264	270	25.11	1.00	NiO, NiN, OC <sub>α</sub> C <sub>β</sub>
319		304	11.11	0.04	NiN, диамин деформационные
376		350	8.45	1.70	NiN, C <sub>δ</sub> C <sub>ε</sub> C <sub>δ</sub>
414		406	34.10	3.62	NiO, C <sub>α</sub> C <sub>γ</sub> C <sub>α</sub> , C <sub>β</sub> C <sub>α</sub> C <sub>γ</sub>
	419	415	7.14	8.57	NiO, C <sub>α</sub> C <sub>γ</sub> C <sub>α</sub> , C <sub>β</sub> C <sub>α</sub> C <sub>γ</sub>
467		467	15.81	0.21	диамин деформационные
	556	555	14.09	0.74	OC <sub>α</sub> C <sub>β</sub> , NiO
557		560	27.21	0.44	OC <sub>α</sub> C <sub>β</sub> , NiO
572	570	578	3.95	1.12	C <sub>α</sub> C <sub>β</sub> H
608		608	37.97	0.39	NH <sub>2</sub> гвращательные
654	654	656	4.29	2.38	OC <sub>α</sub> C <sub>β</sub> , NiO, OC <sub>α</sub> C <sub>γ</sub>
	663	658	3.23	15.27	OC <sub>α</sub> C <sub>β</sub> , NiO, OC <sub>α</sub> C <sub>γ</sub>

756	761	782	19.24	1.14	$C_\alpha C_\gamma H$ (Н оор колебания)
	801	801	0.52	7.11	$C_\delta C_\epsilon$
867		883	15.78	1.54	$C_\delta H_2$ (качательные колебания)
894		899	95.29	2.33	$C_\delta NH$
918		932	22.09	2.06	$C_\alpha C_\beta$ , $OC_\alpha C_\gamma$
	930	950	2.90	14.55	$C_\alpha C_\gamma C_\alpha$ , $C_\alpha C_\beta H$
944		951	10.44	4.80	$C_\alpha C_\beta H$ , $C_\alpha C_\gamma C_\alpha$ , $C_\delta N$ , $C_\delta C_\epsilon$
998		985	150.58	3.67	$NH_2$ , $C_\delta H_2$ , $C_\epsilon H_2$ (качательные колебания)
1011	1012	1002	76.07	5.30	$HNC_\delta$ , $NH_2$ , $C_\delta H_2$ (качательные колебания)
	1027	1035	11.63	13.31	$C_\alpha C_\beta H$ , $C_\alpha C_\gamma$
1048		1043	10.64	0.02	$C_\alpha C_\beta H$
1068		1077	3.51	0.87	$HNC_\delta$ , $C_\delta N$ , $C_\delta C_\epsilon$ , $NC_\delta H$
1130		1113	81.22	1.89	$C_\delta N$ , $C_\delta C_\epsilon$ , $C_\delta NH$
1155		1132	8.19	1.11	$C_\delta N$ , $C_\delta C_\epsilon$ , $HNC_\delta$ , $C_\delta C_\epsilon H$
1194	1195	1228	39.39	5.22	$C_\alpha C_\gamma H$ , $C_\alpha C_\beta$
	1234	1257	3.38	2.69	$C_\delta NH$ , $NC_\delta H$
1254	1252	1269	65.45	7.72	$C_\alpha C_\beta$ , $C_\alpha C_\gamma C_\alpha$ , $C_\alpha C_\beta H$
1270	1275	1271	34.81	24.55	$C_\alpha C_\beta$ , $C_\alpha C_\gamma C_\alpha$ , $C_\alpha C_\beta H$ , $OC_\alpha C_\gamma$
1308	1306	1292	12.57	1.54	$NC_\delta H$ , $C_\delta C_\epsilon H$
1321	1317	1340	6.64	10.99	$NC_\delta H$
1356	1356	1390	22.16	0.52	$C_\alpha C_\beta H$ , $C_\alpha C_\beta$
	1402	1391	9.85	8.72	$C_\alpha C_\beta H$ , $C_\alpha C_\beta$
1390	1412	1445	177.76	10.53	$HC_\beta H$ , $C_\alpha O$ , $C_\alpha C_\gamma$
1404		1453	324.58	1.37	$HC_\beta H$ , $C_\alpha O$ , $C_\alpha C_\gamma$
	1427	1474	10.46	7.88	$HC_\beta H$ , $C_\alpha C_\beta H$
1447	1443	1477	77.64	12.01	$HC_\beta H$ , $C_\alpha C_\beta H$
	1456	1500	78.06	10.97	$HC_\beta H$ , $C_\alpha C_\beta H$ , $HC_\delta H$ , $C_\alpha O$ , $C_\alpha C_\gamma$
1472		1504	192.59	3.34	$C_\alpha O$ , $C_\alpha C_\gamma$ , $HC_\beta H$ , $C_\alpha C_\beta H$ , $HC_\delta H$
	1509	1515	52.47	4.51	$HC_\delta H$ , $C_\alpha O$ , $C_\alpha C_\gamma$ , $HC_\beta H$
1513		1545	373.18	0.19	$C_\alpha C_\gamma H$ , $C_\alpha C_\gamma$ , $C_\alpha O$
1603	1585- 1625	1620	731.48	6.04	$C_\alpha C_\gamma$ , $C_\alpha O$
		1636	373.51	3.11	$C_\alpha C_\gamma$ , $C_\alpha O$
		1648	36.87	2.71	$C_\alpha C_\gamma$ , $C_\alpha O$
		1657	32.23	2.52	$C_\alpha C_\gamma$ , $C_\alpha O$



Экспериментальные волновые числа		Расчитанные	ИК интенсивности	КР интенсивность	Отнесение
ИК	КР				
175		176	7.66	0.27	ONiO, ONiN, диамин деф.
	183	188	0.84	1.94	$C_{\alpha}ONi$ , ONiO, $C_{\beta}C_{\alpha}C_{\gamma}$ , $C_{\alpha}C_{\gamma}C_{\alpha}$
204	200	200	8.40	0.88	NiO, диамин деформационные
226	224	232	14.25	0.96	NiO, $C_{\beta}C_{\alpha}C_{\gamma}$ , NNiN, $OC_{\alpha}C_{\beta}$
251	247	253	18.96	0.75	NiO, NiN, $C_{\delta}C_{\epsilon}C_{\delta}$
	296	294	1.66	1.84	NiN, $OC_{\alpha}C_{\beta}$ , $C_{\alpha}C_{\beta}F$
300		300	2.94	0.55	$C_{\alpha}C_{\beta}F$ , NiO
306		307	10.35	0.23	$C_{\alpha}C_{\beta}F$ , $C_{\beta}C_{\alpha}C_{\gamma}$ , NiO, NiN
322		330	2.17	0.56	NiN, диамин деформационные
	336	335	3.61	3.17	$C_{\alpha}C_{\beta}F$ , NiO, NiN, диамин деформационные
339	345	359	7.07	3.57	NiN, $C_{\delta}C_{\epsilon}C_{\delta}$
386		394	1.36	0.55	NiN, $NC_{\delta}C_{\epsilon}$
418	419	419	14.04	2.66	NiO, $OC_{\alpha}C_{\gamma}$ , $C_{\beta}C_{\alpha}C_{\gamma}$
468		469	13.59	0.22	диамин деформационные
	475	474	3.34	0.70	NiO, $OC_{\alpha}C_{\beta}$ , $C_{\alpha}C_{\beta}F$
480		482	2.90	0.77	NiO, $OC_{\alpha}C_{\beta}$ , $FC_{\beta}F$
519	518	515	2.36	1.00	$FC_{\beta}F$
555		570	18.96	1.01	$OC_{\alpha}C_{\beta}$ , NiO, $FC_{\beta}F$ , $C_{\alpha}C_{\beta}F$
573	574	574	31.04	0.58	$C_{\alpha}C_{\beta}H$ , $FC_{\beta}F$
	596	594	12.33	2.56	$OC_{\alpha}C_{\beta}$ , NiO, $FC_{\beta}F$
609		617	25.66	0.79	$NH_2$ вращательные колебания
728	729	728	23.84	12.49	$FC_{\beta}F$ , $OC_{\alpha}C_{\gamma}$ , $C_{\alpha}C_{\beta}$
	759	774	1.75	0.22	$C_{\alpha}C_{\gamma}H$ (H oop колебания)
	801	801	0.21	7.04	$C_{\delta}C_{\epsilon}$
777		806	35.09	0.54	$C_{\alpha}C_{\gamma}H$ (H oop колебания)
856	855	861	29.57	1.20	$C_{\alpha}C_{\beta}$ , $OC_{\alpha}C_{\gamma}$
870		886	10.42	1.31	$C_{\delta}H_2$ (качательные колебания)
898		904	70.90	2.19	$C_{\delta}NH$ , $C_{\epsilon}H_2$ (качательные колебания)
940	939	949	8.46	1.25	$C_{\delta}NH$ , $C_{\delta}C_{\epsilon}$
	943	962	2.08	10.15	$C_{\alpha}C_{\beta}H$ , $C_{\alpha}C_{\gamma}C_{\alpha}$
1004	997	996	131.37	3.29	$C_{\delta}NH$ , $NH_2$ , $C_{\delta}H_2$ (качательные колебания)
1020	1019	1022	67.34	5.24	$C_{\delta}NH$ , $C_{\delta}H_2$ (качательные колебания)
	1044	1068	0.92	9.84	$C_{\delta}NH$ , $C_{\delta}N$ , $C_{\delta}C_{\epsilon}$ , $NC_{\delta}H$
1130	1138	1127	304.12	2.15	$C_{\beta}F$ , $NC_{\delta}H$
1160		1139	190.37	1.41	$C_{\beta}F$ , $C_{\gamma}C_{\alpha}C_{\beta}$
		1154	240.05	3.02	$C_{\alpha}C_{\gamma}H$ , $C_{\alpha}C_{\beta}$
1188		1171	257.05	2.16	$C_{\beta}F$ , $C_{\gamma}C_{\alpha}C_{\beta}$ , $C_{\alpha}C_{\gamma}H$
1196		1178	256.27	3.24	$C_{\beta}F$ , $C_{\gamma}C_{\alpha}C_{\beta}$ , $C_{\alpha}C_{\gamma}H$
1225	1225	1238	76.26	9.39	$C_{\alpha}C_{\beta}$ , $C_{\alpha}C_{\beta}H$
1289	1289	1295	276.20	12.19	$C_{\alpha}C_{\beta}$ , $C_{\alpha}C_{\gamma}C_{\alpha}$ , $C_{\alpha}C_{\beta}H$ , $OC_{\alpha}C_{\gamma}$
	1310	1298	345.15	20.25	$C_{\alpha}C_{\beta}$ , $C_{\alpha}C_{\gamma}C_{\alpha}$ , $C_{\alpha}C_{\beta}H$ , $OC_{\alpha}C_{\gamma}$ , $C_{\alpha}C_{\gamma}$
	1320	1344	3.74	9.51	$NC_{\delta}H$

1362	1362	1393	23.02	6.83	C <sub>α</sub> C <sub>β</sub> H, C <sub>α</sub> C <sub>β</sub>
1407		1437	24.14	2.06	NC <sub>δ</sub> H
1433	1429	1465	42.15	4.25	HC <sub>β</sub> H, C <sub>α</sub> C <sub>β</sub> H
1454	1451	1467	79.23	4.50	HC <sub>β</sub> H, C <sub>α</sub> C <sub>β</sub> H
	1465	1476	14.23	5.38	HC <sub>β</sub> H, C <sub>α</sub> C <sub>β</sub> H
	1484	1478	6.45	7.58	HC <sub>β</sub> H, C <sub>α</sub> C <sub>β</sub> H, C <sub>ε</sub> H <sub>2</sub> (качательные колебания)
1490	1494	1506	92.50	21.58	HC <sub>δ</sub> H, C <sub>α</sub> O, C <sub>α</sub> C <sub>γ</sub> , HC <sub>β</sub> H
1516	1514	1514	155.27	12.93	C <sub>α</sub> O, C <sub>α</sub> C <sub>γ</sub> , HC <sub>δ</sub> H, HC <sub>β</sub> H
1526	1524	1524	169.58	7.32	C <sub>α</sub> O, C <sub>α</sub> C <sub>γ</sub> , HC <sub>δ</sub> H, HC <sub>β</sub> H
1552		1552	169.07	8.82	C <sub>α</sub> C <sub>γ</sub> H, C <sub>α</sub> C <sub>γ</sub> , C <sub>α</sub> O
		1555	191.62	4.87	C <sub>α</sub> C <sub>γ</sub> H, C <sub>α</sub> C <sub>γ</sub> , C <sub>α</sub> O
1602	1604	1647	386.65	5.90	C <sub>α</sub> O, HNH
	1616	1650	330.82	3.58	C <sub>α</sub> O, HNH
1632	1642	1664	414.21	3.83	C <sub>α</sub> C <sub>γ</sub> , C <sub>α</sub> O

Таблица 7. Данные масс-спектрометрии комплексов Ni(II) и Co(II)

Масс-спектр газовой фазы комплексов Ni(dmpda(acac)<sub>2</sub>) (L – dmpda(acac)<sub>2</sub>)

T <sub>в-ва</sub> = 135 °C		
m/z	ион	I <sub>отн</sub> , %
322	[NiL <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	100
223	[NiL <sub>2</sub> – C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO] <sup>+</sup>	6,4
211	[NiL <sub>2</sub> – C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> NO] <sup>+</sup>	100
169	[NiL <sub>2</sub> – C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> NO] <sup>+</sup>	43,7
140	[NiL <sub>2</sub> – C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> NO] <sup>+</sup>	10,7

Масс-спектр газовой фазы комплексов Co(pda)(hfac)<sub>2</sub> и Co(pda)(tmhd)<sub>2</sub>  
(L<sup>1</sup> – hfac, L<sup>2</sup> – tmhd)

Co(pda)(hfac) <sub>2</sub> T <sub>в-ва</sub> = 75 °C			Co(pda)(tmhd) <sub>2</sub> T <sub>в-ва</sub> = 120 °C		
m/z	ион	I <sub>отн</sub> , %	m/z	ион	I <sub>отн</sub> , %
547	[Co(pda)(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	1	499	[Co(pda)(L <sup>2</sup> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	1
473	[Co(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	100	425	[Co(L <sup>2</sup> )] <sup>+</sup>	1,9
404	[Co(L <sup>1</sup> )(L <sup>1</sup> -CF <sub>3</sub> )] <sup>+</sup>	66	368	[Co(L <sup>2</sup> )(L <sup>2</sup> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )] <sup>+</sup>	35
366	[Co(L <sup>1</sup> <sub>2</sub> -2CF <sub>3</sub> )] <sup>+</sup>	70	316	[Co(pda)(L <sup>2</sup> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	100
351	[Co(L <sup>1</sup> <sub>2</sub> -HC <sub>2</sub> F <sub>5</sub> )] <sup>+</sup>	10	299	[Ni(L <sup>2</sup> )(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )] <sup>+</sup>	1
340	[Co(pda)L <sup>1</sup> ] <sup>+</sup>	1,5	243	[HCo(L <sup>2</sup> )] <sup>+</sup>	0,1
323	[Co(pda)L <sup>1</sup> -NH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	2,5	242	[Co(L <sup>2</sup> )] <sup>+</sup>	0,5
297	[CFCo(L <sup>1</sup> )] <sup>+</sup>	6	183	[HL <sup>2</sup> ] <sup>+</sup>	3
216	[Co(L <sup>1</sup> -CF <sub>2</sub> )] <sup>+</sup>	16	182	[L <sup>2</sup> ] <sup>+</sup>	0,2
			158	[Co(pda)CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	0,5
			73	[N <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> ] <sup>+</sup>	0,9
			71	[N <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ] <sup>+</sup>	0,7

Масс-спектр газовой фазы комплексов Ni(pda)(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub> (L<sup>1</sup> – hfac, L<sup>2</sup> – acac, L<sup>3</sup> – tmhd, L<sup>4</sup> – tfac, L<sup>5</sup> – ptac)

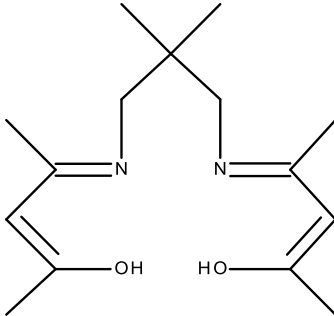
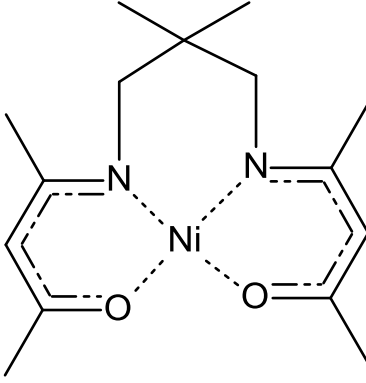
Ni(pda)(hfac) <sub>2</sub> T <sub>в-ва</sub> = 115 °C			Ni(pda)(acac) <sub>2</sub> T <sub>в-ва</sub> = 140 °C		
m/z	ион	I <sub>отн</sub> , %	m/z	ион	I <sub>отн</sub> , %
546	[Ni(pda)(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	3	330	[Ni(pda)(L <sup>2</sup> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	6,5
527	[Ni(pda)L <sup>1</sup> (L <sup>1</sup> -F)] <sup>+</sup>	1,4	317	[Ni(pda)L <sup>2</sup> (L <sup>2</sup> -CH)] <sup>+</sup>	1,7
339	[Ni(pda)L <sup>1</sup> ] <sup>+</sup>	100	294	[Ni(pda)L <sup>2</sup> (L <sup>2</sup> -C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )] <sup>+</sup>	0,3
309	[NH <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NiL <sup>1</sup> ] <sup>+</sup>	0,7	256	[Ni(L <sup>2</sup> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	1,6
295	[NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NiL <sup>1</sup> ] <sup>+</sup>	0,7	241	[NiL <sup>2</sup> (L <sup>2</sup> -CH <sub>3</sub> )] <sup>+</sup>	0,7
208	[HL <sup>1</sup> ] <sup>+</sup>	1,4	231	[Ni(pda)L <sup>2</sup> ] <sup>+</sup>	100
151	[Ni(pda)F] <sup>+</sup>	4,2	157	[NiL <sup>2</sup> ] <sup>+</sup>	0,2
130	[NiN <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ] <sup>+</sup>	2,7	156	[Ni(L <sup>2</sup> -H)] <sup>+</sup>	0,4
73	[N <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> ] <sup>+</sup>	1,4	141	[Ni(L <sup>2</sup> -CH <sub>4</sub> )] <sup>+</sup>	0,1
58	[Ni] <sup>+</sup>	1,4	100	[HL <sup>2</sup> ] <sup>+</sup>	0,15
44	[C <sub>2</sub> NH <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>	14	58	[Ni] <sup>+</sup>	0,2
30	[CNH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	5,7	30	[CNH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	0,15
Ni(pda)(tmhd) <sub>2</sub> T <sub>в-ва</sub> = 105 °C			Ni(pda)(tfac) <sub>2</sub> T <sub>в-ва</sub> = 130 °C		
m/z	ион	I <sub>отн</sub> , %	m/z	ион	I <sub>отн</sub> , %
498	[Ni(pda)(L <sup>3</sup> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	2	438	[Ni(pda)(L <sup>4</sup> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	3,4
424	[NiL <sup>3</sup> ] <sup>+</sup>	2	419	[Ni(pda)L <sup>4</sup> (L <sup>4</sup> -F)] <sup>+</sup>	0,4
367	[NiL <sup>3</sup> (L <sup>3</sup> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )] <sup>+</sup>	24	285	[Ni(pda)L <sup>4</sup> ] <sup>+</sup>	100
315	[Ni(pda)(L <sup>3</sup> )] <sup>+</sup>	100	268	[NC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NiL <sup>4</sup> ] <sup>+</sup>	1,4
298	[NiL <sup>3</sup> (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )] <sup>+</sup>	0,6	240	[C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NiL <sup>4</sup> ] <sup>+</sup>	1,2
283	[NiL <sup>3</sup> (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )] <sup>+</sup>	0,1	211	[NiL <sup>4</sup> ] <sup>+</sup>	0,7
242	[HNiL <sup>3</sup> ] <sup>+</sup>	0,6	154	[HL <sup>4</sup> ] <sup>+</sup>	1,5
241	[NiL <sup>3</sup> ] <sup>+</sup>	0,8	151	[Ni(pda)F] <sup>+</sup>	1,3
183	[HL <sup>3</sup> ] <sup>+</sup>	1	132	[Ni(pda)] <sup>+</sup>	5,6
157	[Ni(pda)CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	1	73	[N <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> ] <sup>+</sup>	0,14
73	[N <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> ] <sup>+</sup>	0,3	58	[Ni] <sup>+</sup>	0,4
71	[N <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ] <sup>+</sup>	0,4	44	[N <sub>2</sub> CH <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>	1,1
58	[Ni] <sup>+</sup>	0,06	30	[CNH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	0,4
30	[CNH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	0,2			
Ni(pda)(ptac) <sub>2</sub> T <sub>в-ва</sub> = 97 °C					
m/z	ион	I <sub>отн</sub> , %			
522	[Ni(pda)(L <sup>5</sup> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	4,7			
503	[Ni(pda)L <sup>5</sup> (L <sup>5</sup> -F)] <sup>+</sup>	0,2			
331	[Ni(pda)(L <sup>5</sup> )] <sup>+</sup>	24			
253	[NiL <sup>5</sup> ] <sup>+</sup>	100			
183	[HL <sup>5</sup> ] <sup>+</sup>	12			
131	[Ni(pda-H)] <sup>+</sup>	0,7			
130	[Ni(pda-H <sub>2</sub> )] <sup>+</sup>	1,1			
58	[Ni] <sup>+</sup>	0,03			



Масс-спектр газовой фазы комплексов Ni(ii-асас)<sub>2</sub> и Co(Meii-асас)<sub>2</sub>  
(L<sup>1</sup> – ii-асас, L<sup>2</sup> – Meii-асас)

Ni(ii-асас) <sub>2</sub> T <sub>в-ва</sub> = 150 °C			Co(Meii-асас) <sub>2</sub> T <sub>в-ва</sub> = 140 °C		
m/z	ион	I <sub>отн</sub> , %	m/z	ион	I <sub>отн</sub> , %
252	[Ni(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	100	309	[Co(L <sup>2</sup> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	100
211	[(C <sub>3</sub> NH <sub>6</sub> )NiL <sup>1</sup> ] <sup>+</sup>	23	294	[Co(L <sup>2</sup> -CH <sub>3</sub> )] <sup>+</sup>	22,5
209	[(C <sub>3</sub> NH <sub>4</sub> )NiL <sup>1</sup> ] <sup>+</sup>	18	184	[Co(L <sup>2</sup> )] <sup>+</sup>	87,5
194	[C <sub>2</sub> NHNiL <sup>1</sup> ] <sup>+</sup>	8	183	[Co(L <sup>2</sup> -H)] <sup>+</sup>	16
157	[H <sub>2</sub> NiL <sup>1</sup> ] <sup>+</sup>	18	155	[Co(L <sup>2</sup> -NCH <sub>3</sub> )] <sup>+</sup>	18
156	[HNiL <sup>1</sup> ] <sup>+</sup>	94	126	[HL <sup>2</sup> ] <sup>+</sup>	87
155	[NiL <sup>1</sup> ] <sup>+</sup>	30	125	[L <sup>2</sup> ] <sup>+</sup>	18
154	[Ni(L <sup>1</sup> -H)] <sup>+</sup>	12	123	[L <sup>2</sup> -H <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	10
140	[Ni(L <sup>1</sup> -CH <sub>3</sub> )] <sup>+</sup>	18			
139	[Ni(L <sup>1</sup> -NH <sub>2</sub> )] <sup>+</sup>	43			
126	[Ni(L <sup>1</sup> -CNH <sub>3</sub> )] <sup>+</sup>	3			
97	[L <sup>1</sup> ] <sup>+</sup>	12			
58	[Ni] <sup>+</sup>	1			

Таблица 8. Данные <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C ЯМР-спектроскопии

	<p><sup>1</sup>H (500 МГц, 25<sup>0</sup>С, м.д.): 1,07 [s, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]; 1,89 [s, 2(CH<sub>3</sub>CNH-)]; 2,06 [s, 2(CH<sub>3</sub>CO)]; 3,15 [d, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>=6 Гц]; 4,98 [s, 2(CH)]; 11,18 [br, s, 2(NH)].</p> <p><sup>13</sup>C ЯМР{<sup>1</sup>H}(125,76 МГц, 25<sup>0</sup>С, м.д.): 18,93 [s, 2(CH<sub>3</sub>CNH-)]; 23,59 [s, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]; 28,73 [s, 2(CH<sub>3</sub>CO)]; 35,76 [s, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]; 50,31 [s, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]; 95,68 [s, 2(CH)]; 163,65 [s, 2(CO)]; 195,09 [s, 2(CNH)].</p>
	<p><sup>1</sup>H (500 МГц, 25<sup>0</sup>С, м.д.): 0,82 [s, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]; 1,79 [s, 2(CH<sub>3</sub>CNH-)]; 1,84 [s, 2(CH<sub>3</sub>CO)]; 3,09 [s, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]; 4,79 [s, 2(CH)].</p> <p><sup>13</sup>C ЯМР{<sup>1</sup>H}(125,76 МГц, 25<sup>0</sup>С, м.д.): 20,49 [s, 2(CH<sub>3</sub>CNH-)]; 23,91 [s, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]; 25,77 [s, 2(CH<sub>3</sub>CO)]; 36,72 [s, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]; 57,7 [s, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]; 100,3 [s, 2(CH)]; 164,59 [s, 2(CO)]; 175,51 [s, 2(CNH)].</p>

Структура  $\text{Ni(pda)(hfac)}_2$  с нумерацией атомов и упаковка молекул комплекса представлены на рис. 2.

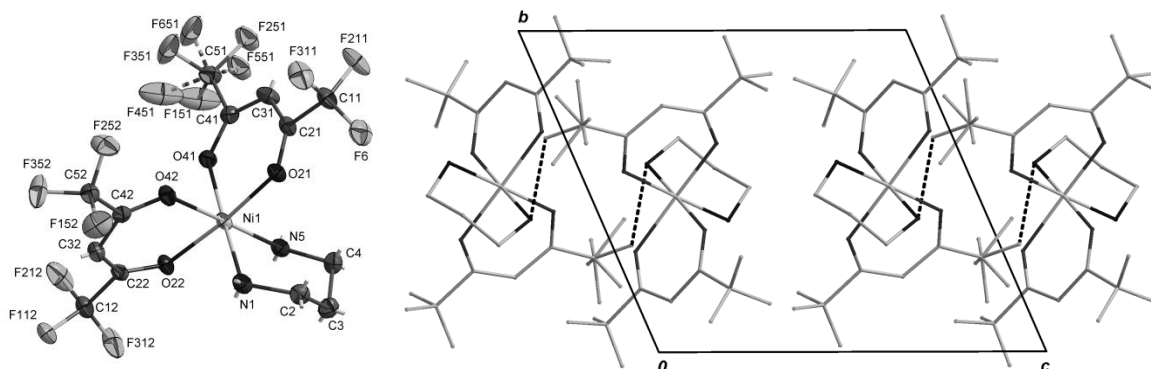


Рис.2. Молекулярная структура и упаковка молекул  $\text{Ni(pda)(hfac)}_2$  в кристалле вдоль (100)

Величины хелатных длин связей Ni–O и Ni–N лежат в диапазоне 2.058(1)–2.070(1) и 2.065(2)–2.082(2) Å, соответственно. Валентные углы отклоняются от 90° не более чем на 2°. Анализируя величины этих углов, рассчитан угол отклонения от идеального октаэдра 4.23(6)°. Величины связей C–O лежат в интервале 1.245(2)–1.255(2) Å. Молекулы комплекса упаковываются за счет Ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Атомы фтора в структуре разупорядочены с соотношением 0.85/0.15. Обнаружен слабый водородный контакт между  $\text{NH}_2$ -группами и атомом фтора F 51 (0.85) с кратчайшим расстоянием N–H...F 3.256(3) Å. Два независимых межмолекулярных водородных контакта N–H...O лежат в диапазоне 3.227(4) и 3.324(4) Å.

Структура  $\text{Ni(pda)(tmhd)}_2$  с нумерацией атомов и упаковка молекул комплекса представлены на рис. 3. Величины хелатных длин связей Ni–O и Ni–N лежат в диапазоне 2.024(1)–2.052(1) и 2.083(1)–2.121(2) Å, соответственно. Валентные углы отклоняются от 90° не более чем на 3°. Анализируя величины этих углов, рассчитан угол отклонения от идеального октаэдра 5.21(4)°.

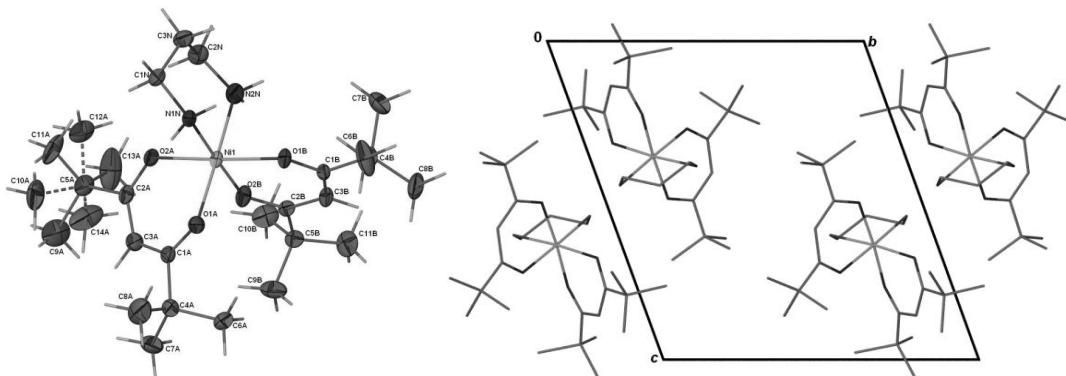


Рис. 3. Молекулярная структура и упаковка молекул  $\text{Ni(pda)(tmhd)}_2$  в кристалле вдоль (100)

Величины связей C–O лежат в интервале 1.255(2)-1.276(2) Å. Трет-бутильные группы в структуре разупорядочены с соотношением 0.70/0.30. Молекулы комплекса упаковываются за счет Ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Два независимых межмолекулярных водородных контакта N–H...O обнаружены в кристаллической структуре Ni(pda)(tmhd)<sub>2</sub>, их расстояния лежат в диапазоне 3.024(2)-3.100(3) Å.

Структура Ni(pda)(ptac)<sub>2</sub> с нумерацией атомов и упаковка молекул комплекса представлены на рис. 4. В структуре комплекса соотношение молекул комплекса и сольватированного метилового спирта составляет 1:1. Присутствие сольватной молекулы приводит к изменению типа сингонии с триклинной на моноклинную C2/c. Величины хелатных длин связей Ni–O и Ni–N лежат в диапазоне 2.028(2)-2.084(2) и 2.064(2)-2.069(2) Å, соответственно. Валентные углы отклоняются от 90° не более чем на 3°. Анализируя величины этих углов, рассчитан угол отклонения от идеального октаэдра 6.64(5)°. Величины связей C–O лежат в интервале 1.246(3)-1.277(3) Å.

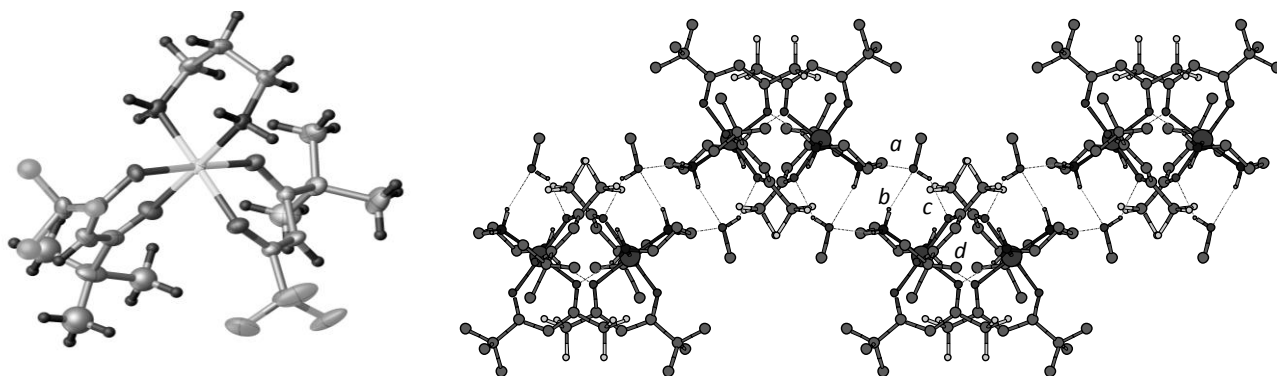


Рис. 4. Молекулярная структура и упаковка молекул Ni(pda)(ptac)<sub>2</sub> в кристалле вдоль (100)

При анализе межмолекулярных контактов обнаружено, что молекулы комплекса и метанола связаны друг с другом водородными связями. Всего обнаружено четыре кристаллографически независимых сорта водородных связей: два образованы кислородным атомом метанола O5 и обоими атомами водородами при атоме азота N1 (a, b), третий – водородом от спиртовой группы метанола H5 и кислородом координированного кислорода O3 (c) и четвертый – водородом при атоме N2 и кислородом O1 (d) (рис. 4). Длины данных контактов составляют 3.175(2), 3.077(3), 3.002(2) и 2.898(5) Å соответственно. Последний контакт связывает между собой молекулы комплекса в пары непосредственно, без участия сольватного растворителя, с помощью двух таких связей. Присутствие растворителя способствует тому, что данные пары связываются между собой с образованием бесконечной цепочки, вытянутой вдоль направления. Наблюдаемые на рис.4 цепочки являются гофрированными.

Структура Ni(pda)(tfac)<sub>2</sub> с нумерацией атомов и упаковка молекул комплекса

представлены на рис. 5

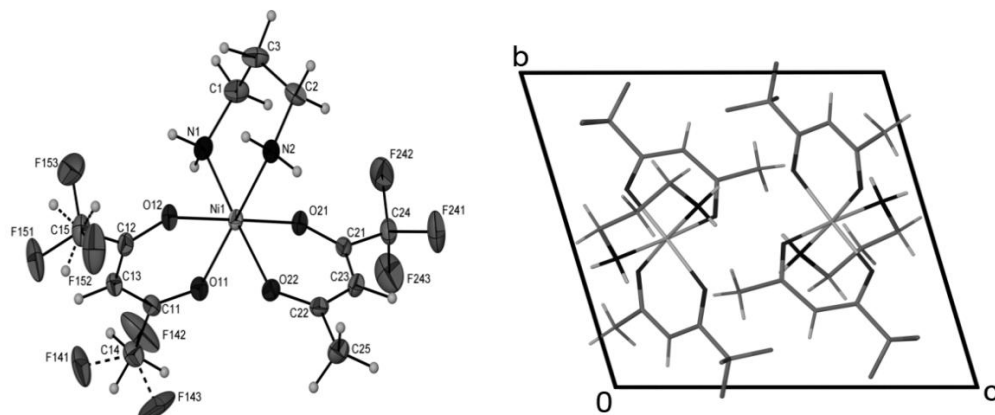


Рис. 5. Молекулярная структура и упаковка молекул Ni(pda)(tfac)<sub>2</sub> в кристалле вдоль (100)

Величины хелатных длин связей Ni–O и Ni–N лежат в диапазоне 2.051(1)-2.071(1) и 2.083(1)-2.087(2) Å, соответственно. Валентные углы отклоняются от 90° не более чем на 1.7°. Анализируя величины этих углов, рассчитан угол отклонения от идеального октаэдра 4°. Величины связей C–O лежат в интервале 1.250(2)-1.272(2) Å. Группы –CH<sub>3</sub> и –CF<sub>3</sub> в одном из tfac лигандов разупорядочены по 2 положениям (рис. 5). Это разупорядочение является результатом существования *транс*- и *цис*-изомерных форм (соотношение *транс*/*цис* составляет 2:1).

Упаковка молекул в кристалле осуществляется посредством Ван-дер-ваальсовых взаимодействии. Терминальные группы в органических лигандах свободно вращаются. В кристаллической структуре Ni(pda)(tfac)<sub>2</sub> присутствуют межмолекулярные водородные контакты N–H...O с расстояниями 3.090(10)-3.400(10) Å, а также N–H...F контакты со средним расстоянием <3.200 Å> (для *цис* изомера).

Структура Ni(pda)(acac)<sub>2</sub> с нумерацией атомов и упаковка молекул комплекса представлены на рис. 6 Величины хелатных длин связей Ni–O и Ni–N лежат в диапазоне 2.038(1)-2.066(1) и 2.089(1)-2.104(1) Å, соответственно. Валентные углы отклоняются от 90° не более чем на 2°. Анализируя величины этих углов, рассчитан угол отклонения от идеального октаэдра 4°. Величины связей C–O лежат в интервале 1.257(2)-1.267(2) Å.

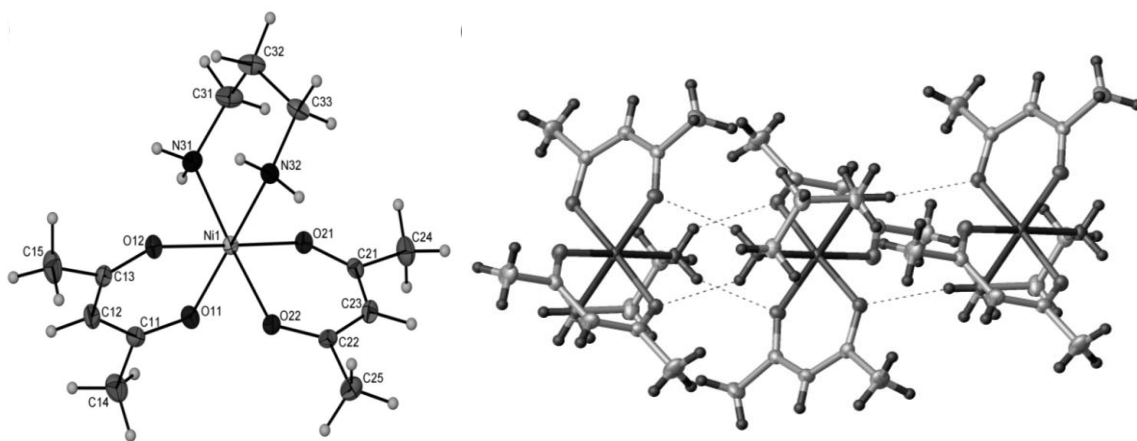


Рис. 6. Молекулярная структура и упаковка молекул  $\text{Ni}(\text{pda})(\text{acac})_2$  в кристалле вдоль (001)

Упаковка молекул в кристалле осуществляется посредством Ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Терминальные группы в органических лигандах свободно вращаются. В кристаллической структуре  $\text{Ni}(\text{pda})(\text{acac})_2$  присутствуют межмолекулярные водородные контакты  $\text{N}\cdots\text{O}$  с расстояниями 3.010(10)–3.180(10) Å. Молекул  $\text{Ni}(\text{pda})(\text{acac})_2$  образуют двойные бесконечные цепи вдоль направления [001] посредством водородных связей (рис. 6).

Структура  $\text{Ni}(\text{dmpda})(\text{tBuCOO})(\text{tmhd})$  с нумерацией атомов и упаковка молекул комплекса представлены на рис. 7

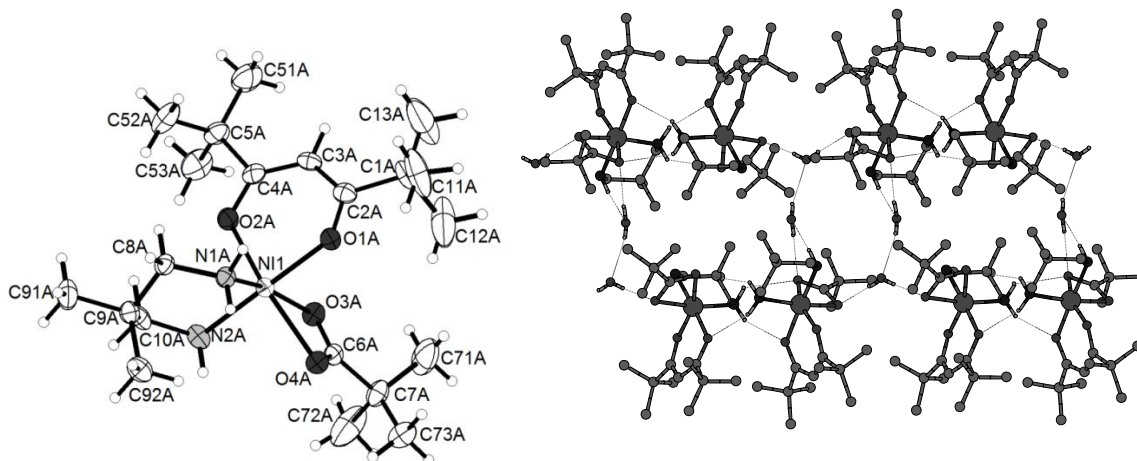


Рис. 7. Молекулярная структура и упаковка молекул  $\text{Ni}(\text{dmpda})(\text{tBuCOO})(\text{tmhd})$  в кристалле вдоль (100)

По данным РСТА в структуре наблюдаются 2 кристаллографически независимые молекулы. Структура и конформация молекул очень близки. Следует подчеркнуть, что введение карбоксильных групп приводит к существенным различиям между хелатными длинами связей  $\text{Ni}-\text{O}$ . Так длины связей  $\text{Ni}-\text{O}$  (со стороны карбоксилатного лиганда) лежат в интервале 2.145–2.186 Å, а  $\text{Ni}-\text{O}$  (со стороны β-дикетонатного лиганда) – 1.987(3)–2.032 Å. Эти расстояния несколько укорочены по сравнению с аналогичными для

$\text{Ni}(\text{pda})(\text{tmhd})_2$ . Разница в длинах для связей C–O не превышает 0.02 Å. Лиганды (dmpda, tmhd) являются хелатирующими агентами, и участвуют в образовании шестичленных металлоциклов. Хелатные углы близки к 90° и отклоняются от 90° не более чем на 2°. Никель координирует карбоксилатный лиганд (tBuCOO), образуя плоскую четырехчленную систему с углом O–Ni–O близким к 60°.

Упаковка молекул в комплексе обеспечивается посредством Ван-дер-ваальсовых контактов. Терминальные группы могут свободно вращаться. В структуре обнаружено одиннадцать симметрично независимых межмолекулярных водородных контактов, семь из которых образованы между N–H...O и находятся в диапазоне 3.016(3)–3.244(3) Å. Три водородных контакта между O(вода)–H...O находятся в диапазоне 2.752(3)–2.806(3) Å. Межмолекулярные водородные связи между O(вода)–H...O(вода) объединяют две бесконечные цепи в двойную бесконечную цепь вдоль направления [100] (рис. 7).

Структура  $\text{Co}(\text{pda})(\text{hfac})_2$  с нумерацией атомов и упаковка молекул комплекса представлены на рис. 8.

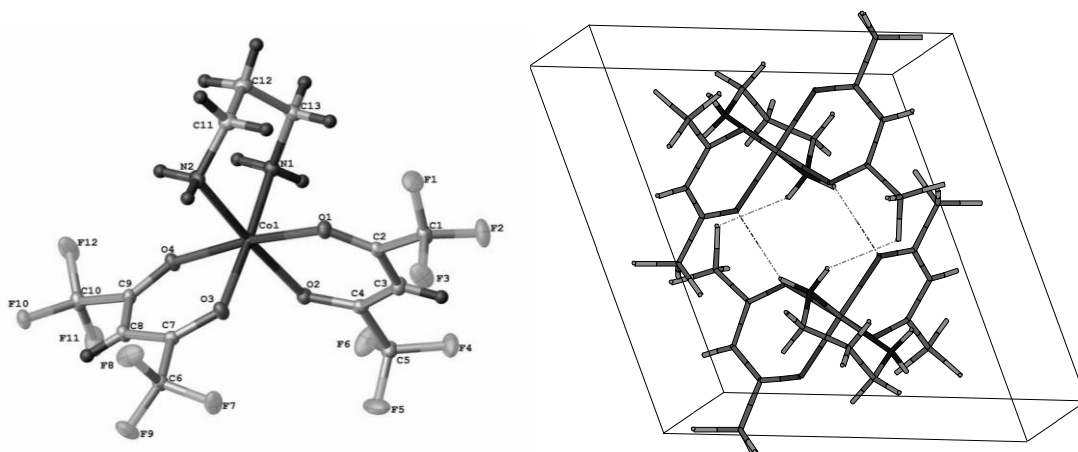


Рис. 8. Молекулярная структура и упаковка молекул в кристалле  $\text{Co}(\text{pda})(\text{hfac})_2$  вдоль (100)

Величины хелатных длин связей Co–O и Co–N лежат в диапазоне 2.081(1)–2.108(1) и 2.111(1)–2.142(1) Å, соответственно. Валентные углы отклоняются от 90° не более чем на 3°. Анализируя величины этих углов, рассчитан угол отклонения от идеального октаэдра 6°. Образованные шестичленные металлоциклы являются практически плоскими, углы между плоскостями O–Co–O и O–C $\gamma$ –O в случае лигандов hfac составляют 4 и 11°. Величины связей C–O лежат в интервале 1.248(1)–1.258(1) Å.

При анализе межмолекулярных контактов обнаружено, что в структуре комплекса молекулы образуют пары за счет межмолекулярных водородных взаимодействий (рис. 8). В структуре  $\text{Co}(\text{pda})(\text{hfac})_2$  наблюдаются 2 независимых водородных контакта N–H...O 3.190–3.248 Å.

Структура  $\text{Co(pda)(tmhd)}_2$  с нумерацией атомов и упаковка молекул комплекса представлены на рис. 9. Величины хелатных длин связей  $\text{Co-O}$  и  $\text{Co-N}$  лежат в диапазоне 2.049(1)-2.073(1) и 2.138(1)-2.182(1) Å, соответственно. Валентные углы отклоняются от  $90^\circ$  не более чем на  $4.0^\circ$ . Анализируя величины этих углов, рассчитан угол отклонения от идеального октаэдра  $7^\circ$ . Величины связей  $\text{C-O}$  лежат в интервале 1.259(1)-1.274(1) Å. Углы между плоскостями  $\text{O-Co-O}$  и  $\text{O-C-O}$  в случае лигандов  $\text{tmhd}$  составляют 2 и  $26^\circ$ . Один из углов между плоскостями  $\text{O-Co-O}$  и  $\text{O-C-O}$  в случае лигандов  $\text{Co(pda)(tmhd)}_2$  несколько удлиненный, что, по-видимому, связано с разупорядочением  $\text{tBu}$  группы.

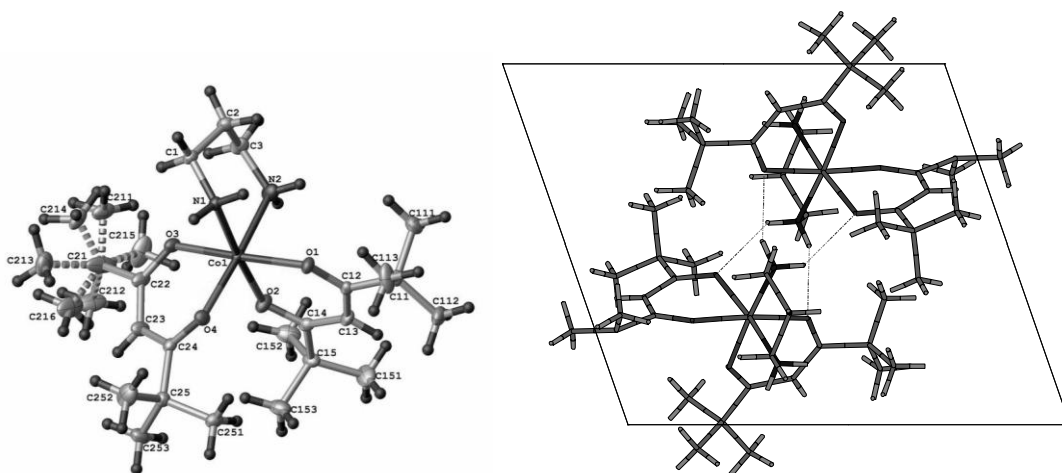


Рис. 9. Молекулярная структура и упаковка молекул в кристалле  $\text{Co(pda)(tmhd)}_2$  вдоль (100)

При анализе межмолекулярных контактов обнаружено, что в структуре комплекса молекулы образуют пары за счет межмолекулярных водородных взаимодействий (рис. 9). В структуре  $\text{Co(pda)(tmhd)}_2$  наблюдаются 2 независимых водородных контакта,  $\text{N-H}\dots\text{O}$  3.042-3.127 Å.

Структура  $\text{Co(i-acac)}_2$  с нумерацией атомов и упаковка молекул комплекса представлены на рис. 10. По данным РСтА в структуре наблюдаются 2 кристаллографически независимые молекулы с близкими кристаллохимическими характеристиками. Молекула хелата  $\text{Co(1)}$  лежит на оси второго порядка, а молекула  $\text{Co(2)}$  лежит на 222 элементе симметрии. Координационный полиэдр атома кобальта – плоский квадрат.

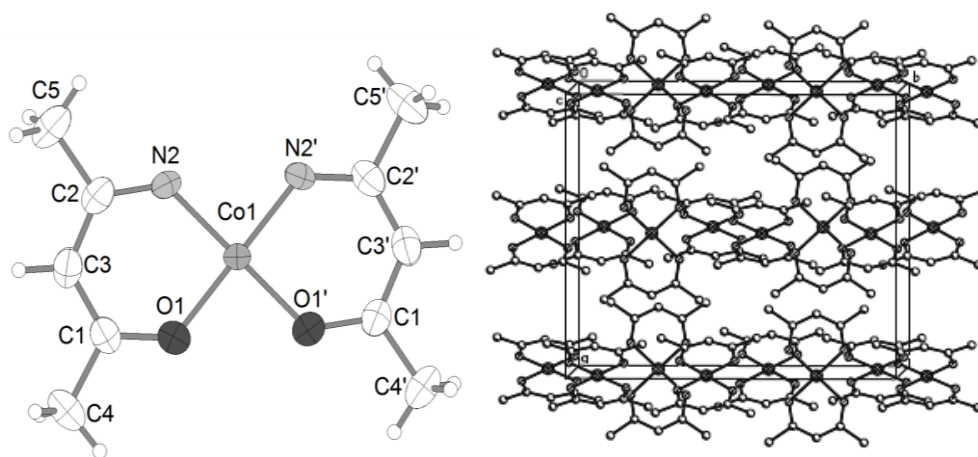


Рис. 10. Молекулярная структура и упаковка молекул  $\text{Co}(\text{i-asac})_2$  в кристалле вдоль (001)

Донорные атомы O и N статистически расположены в одном и том же положении с 0.5 вероятностью размещения, т.е. комплексы содержат одновременно молекулы *цис*- и *транс*-изомеров. Величины хелатных длин Co–O(N) связи близки между собой, 1.860(2)-1.861(1) Å, а среднее значение хелатных углов O–Co–N составляет  $90^\circ \langle 1 \rangle$ . В металлоциклах средние величины связей O(N)–C близки а их средняя величина составляет 1.306  $\langle 4 \rangle$  Å.

В структуре молекулы комплексов упаковываются одномерные ассоциаты (цепи), построенные вдоль псевдо-оси  $b_3$  с кратчайшим расстоянием Co...Co 5.611 Å (рис. 10). При анализе межмолекулярных контактов обнаружено, что в структуре комплекса молекулы упаковываются только за счет Ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Комплекс изоструктурен с  $\text{M}(\text{i-asac})_2$ , где M = Ni, Cu, Pd.

Структура  $\text{Co}(\text{Mei-asac})_2$  с нумерацией атомов и упаковка молекул комплекса представлены на рис. 11. Величины хелатных длин связей Co–O и Co–N лежат в диапазоне 1.927(1) и 1.965(2) Å, соответственно. Хелатные расстояния Co–O несколько укорочены, что является результатом тетраэдрической геометрии координационного узла атома кобальта. Среднее значение хелатных углов O–Co–N составляет  $96^\circ \langle 1 \rangle$ . Средние величины связей C–N и C–O составляют 1.314  $\langle 2 \rangle$  и 1.294  $\langle 2 \rangle$  Å, соответственно.

При анализе межмолекулярных контактов обнаружено, что в структуре комплекса молекулы упаковываются только за счет Ван-дер-ваальсовых взаимодействий (рис. 11). Терминальные группы в лигандах свободно вращаются. Молекулы хелата ориентированы вдоль *оси c*, а кратчайшее расстояние Co...Co составляет 5.552 Å.

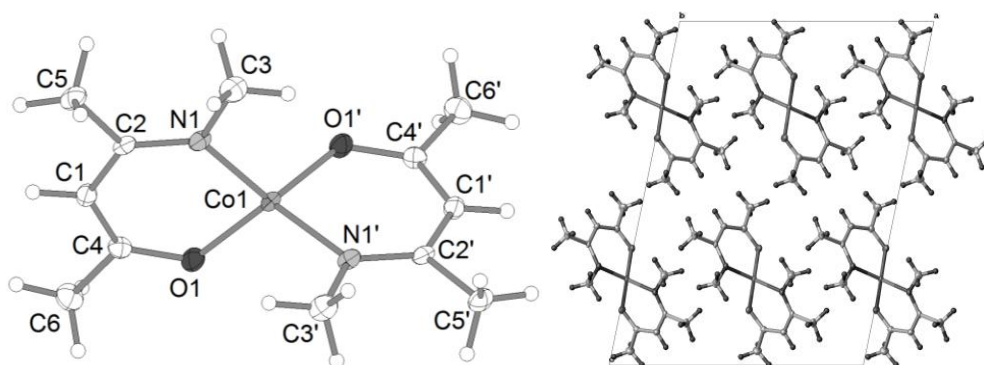


Рис.11. Молекулярная структура и упаковка молекул  $\text{Co}(\text{Mei-asac})_2$  в кристалле вдоль (001)

Структура  $\text{Co}(\text{i-tmhd})_2$  с нумерацией атомов и упаковка молекул комплекса представлены на рис. 12.

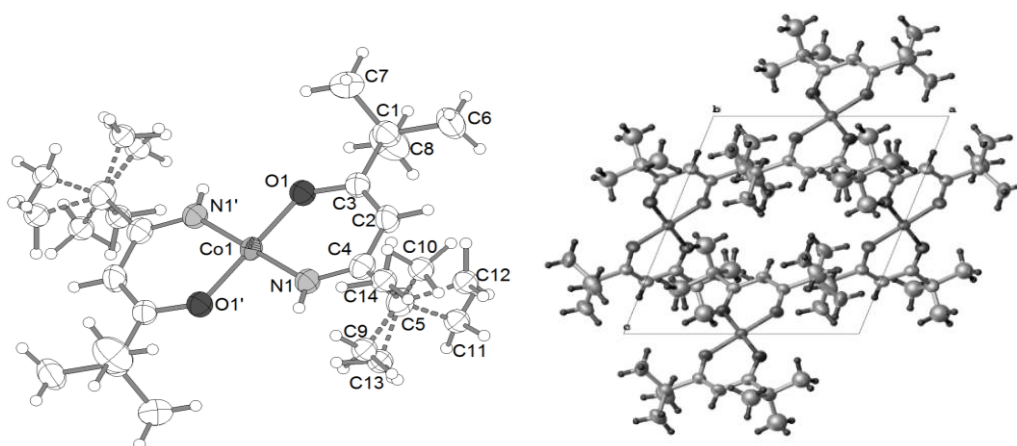
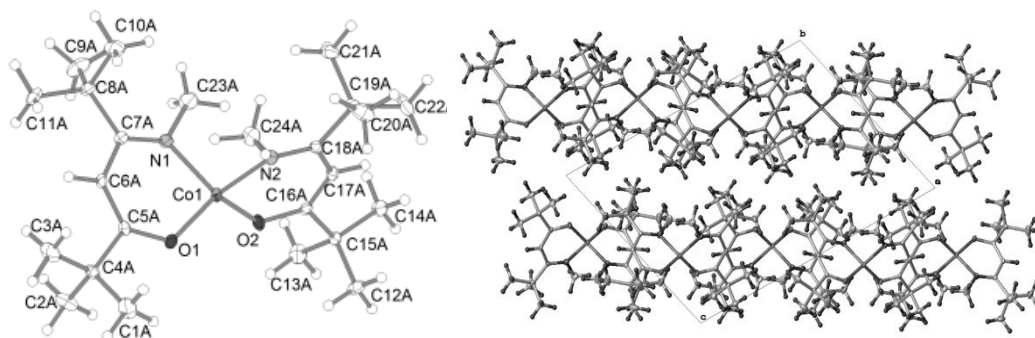


Рис. 12. Молекулярная структура и упаковка молекул  $\text{Co}(\text{i-tmhd})_2$  в кристалле вдоль (001)

Кристаллическая структура комплекса построена из изолированных молекул транс-изомеров. Величины хелатных длин связей  $\text{Co-O}$  и  $\text{Co-N}$  лежат в диапазоне 1.835(1)-1.837(1) и 1.852(2)-1.864(3) Å, соответственно. Хелатные расстояния  $\text{Co-O}$  несколько укорочены, что является результатом искажения плоско-квадратной геометрии координационного узла атома кобальта. Среднее значение хелатных углов  $\text{O-Co-N}$  составляет  $90^\circ < 1 >$ . В металлоциклах средние величины связей  $\text{C-O}$  и  $\text{C-N}$  близки, а их средняя величина составляет 1.308  $< 5 >$  Å.

При анализе межмолекулярных контактов обнаружено, что в структуре комплекса молекулы упаковываются за счет Ван-дер-ваальсовых взаимодействий (рис. 12). Обнаружено присутствие агостических контактов  ${}^2\text{HC-H}\dots\text{Co}$  (2.86 Å). Терминальные группы в лигандах свободно вращаются. Молекулы хелата упаковываются в псевдо-слои вдоль направления  $b/2$ . Кратчайшие расстояния между соседними комплексами  $\text{Co}\dots\text{Co}$  составляет 8.569 Å.

Структура  $\text{Co}(\text{Mei-tmhd})_2$  с нумерацией атомов и упаковка молекул комплекса представлены на рис. 13.

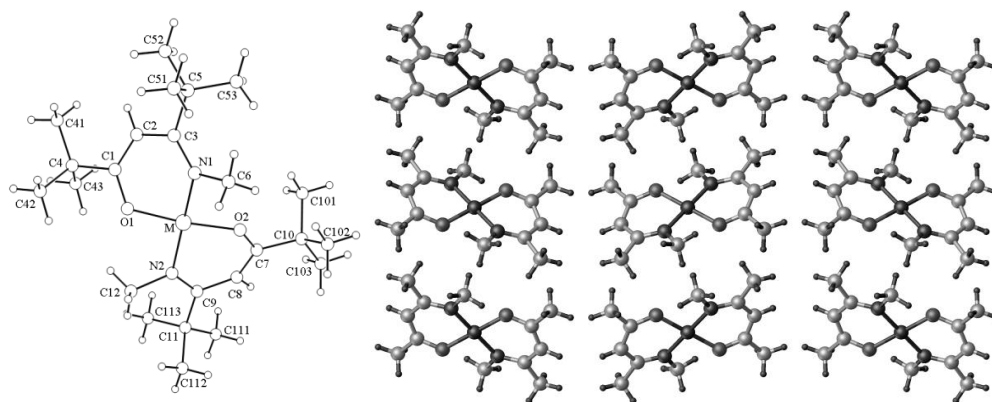


*Рис. 13.* Молекулярная структура и упаковка молекул  $\text{Co}(\text{Mei-tmhd})_2$  в кристалле вдоль (001)

По данным РСтА в структуре наблюдаются 2 кристаллографически независимые молекулы. Структура и конформация молекул близки. Величины хелатных длин связей  $\text{Co-O}$  и  $\text{Co-N}$  лежат в диапазоне 1.912(3)-1.926(1) и 1.973(2)-1.982(1) Å, соответственно. Хелатные расстояния  $\text{Co-O}$  несколько укорочены, что является результатом тетраэдрической геометрии координационного узла атома кобальта. Среднее значение хелатных углов  $\text{O-Co-N}$  составляет  $97^\circ <1>$ . Средние величины связей  $\text{C-N}$  и  $\text{C-O}$  составляют 1.314  $<3>$  и 1.295  $<2>$  Å, соответственно.

При анализе межмолекулярных контактов обнаружено, что в структуре комплекса молекулы упаковываются только за счет Ван-дер-ваальсовых взаимодействий (Рис. 13). Терминальные группы в лигандах свободно вращаются. Каждая молекула хелата окружена 6 соседними молекулами, а кратчайшие расстояния  $\text{Co}\dots\text{Co}$  составляют 7.491 Å.

Структура  $\text{Ni}(\text{Mei-tmhd})_2$  с нумерацией атомов и упаковка молекул комплекса представлены на рис. 14.



*Рис.14.* Молекулярная структура и упаковка молекул  $\text{Ni}(\text{Mei-tmhd})_2$  в кристалле вдоль (001)

Координационный полиэдр атома никеля – уплощенный тетраэдр. Величины хелатных длин связей Ni–O и Ni–N лежат в диапазоне 1.833(2)-1.845(2) и 1.911(2)-1.920(2) Å, соответственно. Хелатные углы O–Ni–N лежат в интервале 87-93°, углы O–Ni–O и N–Ni–N равны 171 и 173°. Молекулы иминокетоната не плоские, металлоциклы развернуты относительно друг друга на 57°. Величины связей C–O и C–N лежат в интервалах 1.297(1)- 1.316(1) Å.

Структура комплекса образована изолированными молекулами, объединенными Ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. Терминальные группы в лигандах свободно вращаются. Комплекс изоструктурен с Cu(Mei–tmhd)<sub>2</sub>.

Структура Ni(dmpda(acac)<sub>2</sub>) с нумерацией атомов и упаковка молекул комплекса представлены на рис. 15.

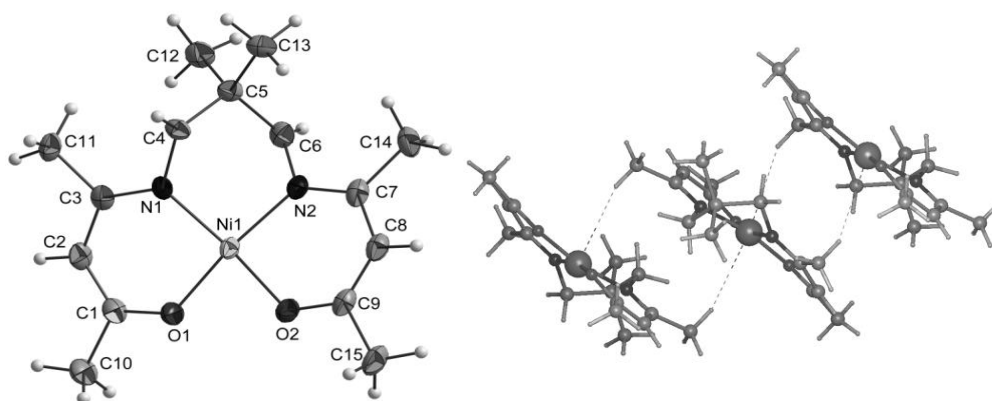


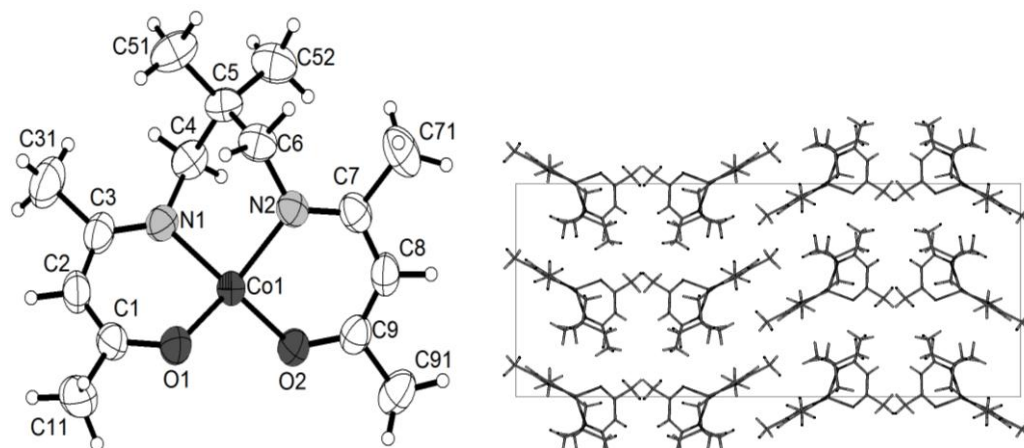
Рис. 15. Молекулярная структура и упаковка молекул Ni(dmpda(acac)<sub>2</sub>) в кристалле вдоль (010)

Величины хелатных длин связей Ni–O и Ni–N лежат в диапазоне 1.852(2)-1.852(2) и 1.888(3)-1.893(3) Å, соответственно. Хелатные расстояния Ni–O несколько укорочены, что является результатом искажения плоско-квадратной геометрии координационного узла атома никеля. Подобное искажение, вероятно, оказывает влияние на цвет кристаллов. Не типичный, для плоско-квадратных хелатов, темно-зеленый цвет кристаллов Ni(dmpda(acac)<sub>2</sub>) вызван большой величиной угла между плоскостями N–Ni–N и O–Ni–O ~ 15° (величины аналогичных углов составляют 1° и 2° для Ni(en(acac)<sub>2</sub>) и Ni(en(tfac)<sub>2</sub>), соответственно). Среднее значение хелатных углов O–Ni–N составляет 90° <1>, длин связей C–N и C–O – 1.317 <3> и 1.289 <2> Å, соответственно.

Молекулы в комплексе упаковываются за счет вандерваальсовых взаимодействии, и располагаются одна над другой со смещением по оси  $b/2$ , образуя параллельные колонны вдоль оси  $b$  (рис. 15), а кратчайшее расстояние Ni...Ni составляет 7.340 Å. В структуре

комплекса никеля обнаружены агостические взаимодействия (со стороны  $\beta$ -дикетонатного фрагмента)  $C-H \dots Ni \sim 2.951-3.101 \text{ \AA}$

Структура  $Co(dmpda(acac)_2)$  с нумерацией атомов и упаковка молекул комплекса представлены на рис. 16. Величины хелатных длин связей  $Co-O$  и  $Co-N$  лежат в диапазоне  $1.911(2)-1.918(2)$  и  $1.967(3)-1.968(3) \text{ \AA}$ , соответственно. Хелатные расстояния  $Co-O$  несколько укорочены, что является результатом тетраэдрической геометрии координационного узла атома кобальта. Величина угла  $N-Co-N$  и  $O-Co-O \sim 66^\circ$ . Среднее значение хелатных углов  $O-Co-N$  составляет  $99^\circ <5>$ , величин связей  $C-N$  и  $C-O$   $1.305 <3>$  и  $1.292 <3> \text{ \AA}$ , соответственно.



*Рис.16.* Молекулярная структура и упаковка молекул  $Co(dmpda(acac)_2)$  в кристалле вдоль  $(010)$

При анализе межмолекулярных контактов обнаружено, что в структуре комплекса молекулы упаковываются только за счет Ван-дер-ваальсовых взаимодействий (рис. 16). Кратчайшее расстояние  $Co \dots Co$  составляет  $7.740 \text{ \AA}$ . В структуре  $Co(dmpda(acac)_2)$  обнаружены межмолекулярные контакты двух типов:  $C-H \dots O$  с расстояниями  $2.582-2.914 \text{ \AA}$  и  $C-H \dots N$  с расстояниями  $3.912 \text{ \AA}$ .

Структура  $Ni(ii-acac)_2$  с нумерацией атомов и упаковка молекул комплекса представлены на рис. 17. Первая координационная сфера катиона никеля является плоско-квадратной. Длины связей  $Ni-N$  лежат в диапазоне  $1.857(1)-1.862(1) \text{ \AA}$ ,  $<1.859(2)> \text{ \AA}$ . Хелатные углы  $N-Ni-N$  оказываются немного больше  $90^\circ$ . Дииминатные лиганды образуют 2 шестичленных металлоцикла, средние значения длин связей составляют  $1.324(1)$  ( $C-N$ ),  $1.396(1)$  ( $C-C_\gamma$ ) и  $1.510(1) \text{ \AA}$  ( $C-C_{Me}$ ). Металлоциклы комплекса практически плоские, углы перегиба по линии  $N \dots N$  составляют  $2$  и  $4^\circ$ .

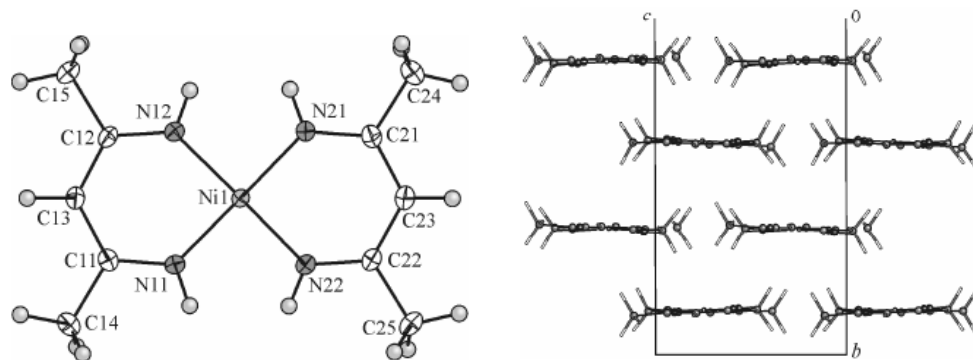


Рис.17. Молекулярная структура и упаковка молекул  $Ni(ii-acac)_2$  в кристалле вдоль (010)

Молекулярные комплексы упаковываются, образуя псевдослоистую вдоль *оси b* систему (рис. 17). При этом молекулы внутри одного псевдо-слоя не связаны друг с другом никакими другими контактами, кроме Ван-дер-ваальсовых. Упаковка слоев относительно друг друга происходит со сдвигом вдоль *оси c* или одновременно по осям *a* и *c*. В целом, внутри одной ячейки оказываются 4 слоя. Стекингового взаимодействия между молекулами разных псевдо-слоев не наблюдается, так как сдвиг слоев относительно друг друга этого не позволяет.

Структура  $Co(Meii-acac)_2$  с нумерацией атомов и упаковка молекул комплекса представлены на рис. 18. Первая координационная сфера катиона кобальта является тетраэдрической. Длины связей  $Co-N$  лежат в узком диапазоне 1.968(1) Å, а  $N-Co-N$  – 96° и 125°. Дииминатные лиганды образуют 2 шестичленных металлоцикла, средние значения длин связей составляют <1.326(1)> (C–N), <1.409(2)> (C–C $\gamma$ ) и <1.510(1)> Å (C–C $_{Me}$ ). Величины связей  $C_{Me}-N$  лежат в интервалах 1.462(1)–1.466(1) Å.

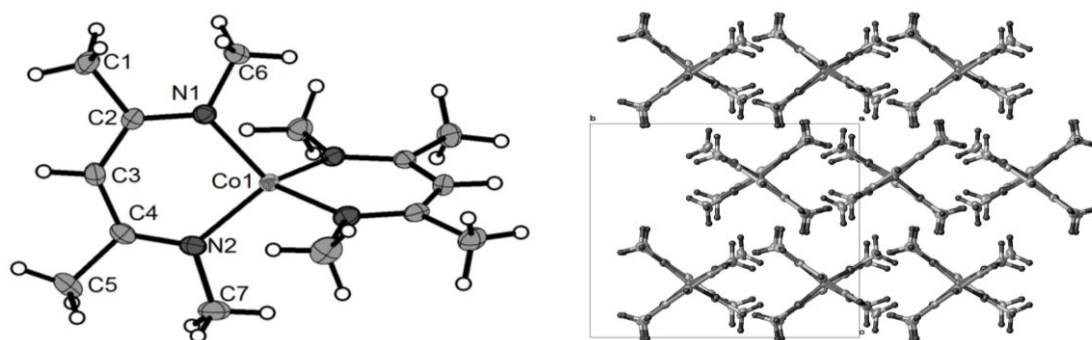


Рис.18. Молекулярная структура и упаковка молекул  $Co(Meii-acac)_2$  в кристалле вдоль (100)

Структура комплекса образована изолированными молекулами, объединенными Ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями (рис. 18). Терминальные группы в лигандах свободно вращаются.