

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА СТРОЕНИЕ
И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЕТУЧИХ НЕФТОРИРОВАННЫХ
 β -ДИКЕТОНАТОВ Cu^{2+} И Pd^{2+}**

Жежеря М. ^(1,2), Сухих А.С. ⁽²⁾, Викулова Е.С. ⁽²⁾

⁽¹⁾ Новосибирский государственный университет
630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 1

⁽²⁾ Институт неорганической химии СО РАН
630090, г. Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, д. 3

Биметаллические Pd-Cu наночастицы или пленки перспективны в качестве катализаторов или для очистки водорода. Их можно эффективно получать методом химического осаждения из газовой фазы (MOCVD). Наиболее часто для этого предлагают β -дикетонаты $\text{M}(\text{L})_n$, $\text{L} = \text{R}^1\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CR}^2$, главным образом, фторированные. Однако активные продукты разложения таких соединений, например HF, могут взаимодействовать с материалом-носителем. Среди нефторированных комплексов для рассматриваемых металлов подробно изучены соединения с $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$ ($\text{L} = \text{acac}$) или tBu ($\text{L} = \text{thd}$). Они плавятся при температурах >473 K, тогда как использование жидких прекурсоров облегчает контроль процессов парообразования в MOCVD. Поэтому в данной работе были получены аналоги с увеличенным линейным скелетом лиганда: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Et}$, $\text{L} = \text{hd}$. Целью является выявления влияния заместителей ($\text{Me} \Rightarrow \text{Et} \Rightarrow \text{tBu}$) на строение и термические свойства симметричных β -дикетонатов $\text{M}(\text{L})_2$, $\text{M} = \text{Cu}^{2+}$ и Pd^{2+} .

Синтез комплексов проводили по реакциям соответствующего β -дикетона Nhd со свежееосажденным $\text{Cu}(\text{OH})_2$ или $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ в щелочной среде. Продукты очищали перекристаллизацией и последующей вакуумной сублимацией, характеризовали данными СНН-анализа и ИК-спектроскопии.

По данным РСА, комплексы с $\text{L} = \text{hd}$ имеют два структурных превращения в диапазоне от 150 до 255 K, которые обусловлены изменением конформации (упорядочением) Et-заместителей. Это также подтверждается отсутствием подобных переходов у $\text{M}(\text{acac})_2/\text{M}(\text{thd})_2$. Для соединения меди показано, что переходы сопровождаются скачкообразным уменьшением объема элементарной ячейки. Координационный полиэдр обеих молекул типичен для $\text{M}(\text{L})_2$, но упаковка $\text{M}(\text{hd})_2$ отличается друг от друга и рассматриваемых аналогов.

Температуру плавления определяли визуальным методом на столике Коффлера, термические свойства исследовали методами термогравиметрии и дифференциально-сканирующей калориметрии. На основании данных ДСК, найдены температурные координаты и $\Delta_{\text{фп}}H$ и $\Delta_{\text{фп}}S$ фазовых переходов. Установлено, что увеличение линейного заместителя в $\text{M}(\text{L})_2$ ($\text{Me} \Rightarrow \text{Et}$) приводит к снижению $T_{\text{пл}}$, причём для меди эффект более значителен ($\sim 80^\circ$ для Cu, и 20° для Pd) и повышению летучести. Дальнейшее разветвление заместителя ($\text{Et} \Rightarrow \text{tBu}$) оказывает более вариативный эффект: для $\text{M} = \text{Cu}^{2+}$, $T_{\text{пл}}$ немного понижается ($\sim 10^\circ$), тогда как для $\text{M} = \text{Pd}^{2+}$ существенно увеличивается ($\sim 70^\circ$).