

УДК 546.92:547.422:548.737

СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВОГО ЛЕТУЧЕГО СОЕДИНЕНИЯ БИС(1,1,1-ТРИФТОР-5,5-ДИМЕТИЛ-3-ГЕКСЕН-4-ИМИНО-2-ОНАТА)ПЛАТИНЫ(II)**Г.И. Жаркова, И.А. Байдина, А.И. Смоленцев, П.А. Стабников, Н.Б. Морозова***Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

E-mail: zharkova@niic.nsc.ru

Статья поступила 21 июля 2016 г.

Получен новый летучий β -иминокетонатный комплекс Pt(II). В качестве реагента использован β -аминовинилкетон — H(i-ptac) = [CF₃—C(O)—CH=C(NH₂)—C(CH₃)₃]. Методом РСА определена структура лиганда и комплекса. Кристаллографические данные для C₁₆H₂₂F₆N₂O₂Pt: $a = 10,0716(4)$, $b = 10,9572(4)$, $c = 9,6322(4)$ Å, $\beta = 110,9010(10)^\circ$, пр. гр. $C2/m$, $Z = 2$, $R = 0,011$. Атом платины имеет искаженно-квадратную координацию двумя атомами кислорода и двумя атомами азота двух бидентатно связанных кетоиминатных лигандов, находящихся в *транс*-положении, реализуется координационный узел PtO₂N₂.

DOI: 10.15372/JSC20170516

Ключевые слова: β -иминокетонаты Pt(II), структура, летучесть, прекурсор для MOCVD.

Пленки из платины являются перспективными материалами для изготовления электродов для медицины и микроэлектроники, сенсорных элементов, интегральных микросхем, датчиков температуры и катализаторов [1—5].

Задача практического использования летучих комплексов платины для получения пленок на различных конструкционных материалах методом CVD требует поиска и синтеза новых перспективных прекурсоров. Анализ литературных данных показывает, что летучие β -дикетонаты благородных металлов по своим свойствам в наибольшей степени пригодны для решения практических задач получения особо чистых металлических покрытий различного назначения методом химического осаждения из газовой фазы (метод MOCVD) [6—8].

Такие важные характеристики этих соединений, как летучесть и термическая стабильность, зависят от состава и строения исходного β -дикетона. Введение фторированных заместителей в лиганд существенно увеличивает летучесть комплексов [9]. Учитывая склонность платиновых металлов образовывать более прочные комплексы с азотсодержащими лигандами, можно ожидать, что замена донорных атомов кислорода в лиганде на азот увеличит кинетическую устойчивость кетоиминатных комплексов платины в реакции с водородом, что важно для поиска и целенаправленного синтеза таких прекурсоров для процессов CVD, где необходимо использование восстановительной среды [10]. Умение прогнозировать и улучшать эти свойства путем использования для синтеза комплексов лигандов определенного состава является одной из важных задач в этой области исследований.

В отличие от β -дикетонатов Pt(II), которые к настоящему времени достаточно представлены в литературе [10—12], β -иминокетонаты Pt(II) практически не исследовались. Летучесть комплекса платины(II) с трифториминокетоном — Pt(CH₃—C(NH)—CH—CO—CF₃)₂ изучена

ранее в [13]. В дальнейшем нами в работах [14, 15] были исследованы термические свойства и структура этого же комплекса. В настоящей работе проведено рентгеноструктурное исследование нового летучего β -иминокетоната платины(II) — $\text{Pt}[\text{CF}_3\text{—C(O)—CH—C(NH)—C(CH}_3)_3]_2$. В качестве лиганда использован фторсодержащий β -аминовинилкетон — $[\text{CF}_3\text{—C(O)—CH=C(NH}_2)\text{—C(CH}_3)_3]$, строение которого также установлено впервые.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез комплекса Pt(i-ptac)_2 . Используемый для синтеза реагент — H(i-ptac) — кристаллическое соединение белого цвета, $T_{\text{пл}} = 105\text{—}106\text{ }^\circ\text{C}$, методика синтеза его приведена в работе [16]. В раствор K_2PtCl_4 (1,25 г, 3 ммоль) в 30 мл воды добавляли 6 ммоль H(i-ptac) в 30 мл спирта. Полученную реакционную смесь нагревали на водяной бане при температуре смеси $45\text{—}50\text{ }^\circ\text{C}$, поддерживая нейтральность реакционной среды добавлением в реакционную смесь соли CH_3COONa . Реакцию продолжали в течение 3—4 ч. Постепенно в растворе происходит выделение красно-коричневого маслянистого осадка и одновременно выделяется незначительное количество платиновой черни. После охлаждения раствора продукт из реакционной среды экстрагировали бензолом. Выделенный из бензола продукт очищали методом зонной сублимации в градиентной печи (вакуум, $P = 10^{-2}$ Торр, $T = 170\text{ }^\circ\text{C}$). Выход сублимированного продукта составляет 65 %. Полученное вещество — желтые кристаллы, $T_{\text{пл}} = 245\text{—}246\text{ }^\circ\text{C}$, хорошо растворимые в хлороформе, бензоле, менее растворимы в гексане. Результаты элементного анализа на С, Н, N получены на приборе EURO EA 3000 (Italy). Найдено, %: С 32,7, Н 3,5, N 4,6. Для $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{Pt}$ вычислено, %: С 32,9, Н 3,8, N 4,80.

ИК исследование сублимированного комплекса Pt(i-ptac)_2 (проведено на спектрометре Scimitar FTS-2000 в области $400\text{—}4000\text{ см}^{-1}$, таблетка с KBr): $\nu(\text{N—H})$ 3362, $\nu(\text{C—H})$ 2971, 2925, 2861; $\nu(\text{C=O+C=C})$ 1620, 1536, 1534; $\nu(\text{H—C—H})$ 1427, 1381, 1349; 1290, 1248; $\nu(\text{C—F})$, 1193, 1135; 1087, 1023, 953, 861, $\nu(\text{Pt—C, Pt—N, Pt—O})$ 799, 731, 693, 629, 552, 523, 391. Характерной особенностью ИК спектра Pt(i-ptac)_2 является наличие сильной узкой полосы поглощения в области 3362 см^{-1} , ответственной за валентные колебания NH -группы [17].

Термическое исследование проводили на приборе NETZSCH TG 209 F1: интервал температур $20\text{—}350\text{ }^\circ\text{C}$, атмосфера гелия, скорость потока газа 30 мл/мин, скорость нагрева 10 град./мин, навеска 5—6 мг, тигель стандартный открытый. Анализ кривых ТГ показал, что 100%-ая потеря массы пивалоилтрифторацетоната Pt(II)—Pt(ptac)_2 (O,O-хелатный узел) происходит в интервале $150\text{—}210\text{ }^\circ\text{C}$, а комплекса Pt(i-ptac)_2 (O,N-хелатный узел) — в более широком интервале $150\text{—}240\text{ }^\circ\text{C}$.

Рентгенографическое исследование проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (CuK_α -излучение, Ni-фильтр, диапазон $5\text{—}60^\circ 2\theta$, шаг $0,03^\circ 2\theta$) при комнатной температуре. Полученная порошковая диаграмма совпадает с теоретической дифрактограммой монокристалла Pt(i-ptac)_2 , что указывает на однофазность исследуемого продукта.

Рентгеноструктурный анализ. Монокристаллы Pt(i-ptac)_2 в виде желтых пластинок выращены медленным испарением из раствора вещества в толуоле, а также сублимацией (вакуум, $P = 10^{-2}$ Торр, $T = 170\text{ }^\circ\text{C}$). Параметры элементарных ячеек и экспериментальные интенсивности для расшифровки кристаллических структур лиганда и комплекса измерены на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенный двухкоординатным CCD-детектором (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, низкая температура). Кристаллографические характеристики лиганда и комплекса, а также параметры проведенных экспериментов приведены в таблице. Структуры решены прямым методом и уточнены в анизотропном (изотропном для H) приближении. Позиции атомов водорода CH_3 -групп заданы геометрически. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELX-97 [18]. Координаты базисных атомов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CSDB): № 1476701 для лиганда — $\text{CF}_3\text{—C(O)—CH=C(NH}_2)\text{—C(CH}_3)_3$, № 1476702 для комплекса Pt(i-ptac)_2 ; см.: deposit@ccde.cam.ac.uk.

Кристаллографические данные и условия дифракционного эксперимента для кристаллических фаз лиганда Н(i-ptac) и комплекса транс-Pt(i-ptac)₂

Параметр	Лиганд Н(i-ptac)	транс-Pt(i-ptac) ₂
Брутто-формула	C ₈ H ₁₂ F ₃ NO	C ₁₆ H ₂₂ F ₆ N ₂ O ₂ Pt
Формульный вес	194,18	583,45
Температура, К	100(2)	150(2)
Длина волны, Å	0,71073	0,71073
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пр. группа	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>m</i>
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	9,5487(6), 10,0040(7), 10,0194(5)	10,0716(4), 10,9572(4), 9,6322(4)
β, град.	96,620(2)	110,901(1)
Объем, Å ³	950,72(10)	993,03(7)
<i>Z</i>	4	2
<i>d</i> _{выч} , г/см ³	1,357	1,951
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	0,129	7,132
<i>F</i> (000)	404	560
Размер кристалла, мм	0,15×0,10×0,08	0,22×0,14×0,06
Область съемки, θ, град.	2,15—25,34	2,26—28,37
Диапазон <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -7 ≤ <i>l</i> ≤ 12	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -12 ≤ <i>l</i> ≤ 12
<i>I</i> _{<i>hkl</i>} измер. / <i>I</i> _{<i>hkl</i>} независ.	5583 / 1709 [<i>R</i> (int) = 0,0229]	2997 / 1293 [<i>R</i> (int) = 0,0144]
Полнота сбора по θ = 25,25°, %	98,1	99,7
Макс. и мин. пропускание	0,9898 и 0,9810	0,6742 и 0,3029
Метод уточнения	Полноматричный МНК по <i>F</i> ²	Полноматричный МНК по <i>F</i> ²
Число рефлексов / огр. / параметров	1709 / 0 / 124	1293 / 18 / 127
GOOF для <i>F</i> _{<i>hkl</i>} ²	1,076	1,099
<i>R</i> (<i>I</i> > 2σ _{<i>I</i>})	<i>R</i> 1 = 0,0419, <i>wR</i> 2 = 0,1157	<i>R</i> 1 = 0,0105, <i>wR</i> 2 = 0,0259
<i>R</i> (<i>I</i> _{изм})	<i>R</i> 1 = 0,0548, <i>wR</i> 2 = 0,1220	<i>R</i> 1 = 0,0105, <i>wR</i> 2 = 0,0259
Остаточная электронная плотность (max и min), е/Å ³	0,678 и -0,247	1,232 и -0,500

Структура β-аминовинилкетона CF₃—C(O)—CH=C(NH₂)—C(CH₃)₃ молекулярная, строение молекулы с нумерацией атомов показано на рис. 1, а. Расстояния О—С и N—С равны 1,255 и 1,315 (Δ = 0,06) Å, разница длин связей С—С_γ и С—С_{ме} со стороны разных заместителей не превышает 0,02 и 0,01 Å. В заместителях длины связей С—С_{сп} и С—F_{сп} составляют 1,531 и 1,334 Å. В молекуле кетоимина реализуется внутримолекулярная водородная связь N—H...O (H...O 1,95 Å), за счет которой образуется плоский шестичленный псевдогетероцикл (HNC₃O). Второй атом водорода NH₂-группы также образует водородную связь N—H...O (N...O 2,85 Å) с атомом кислорода соседней молекулы, связывая их вдоль оси моноклинности. Упаковка структуры показана на рис. 1, б. Молекулы в кристалле связаны межмолекулярными контактами F...H и H...H, имеющими минимальные оценки 2,71 и 2,49 Å.

Расшифровка структуры комплекса Pt(i-ptac)₂ выполнена в centrosymmetric пространственной группе *C*2/*m*. Данные по рентгеноструктурному исследованию кристаллов, выращенных из раствора и сублимацией, совпадают. Структура молекулярного типа, построена из изолированных транс-комплексов платины, которые в структуре плоскостью *m* разупорядочены по двум позициям, угол между нормальными к плоскостям разупорядоченных комплексов составляет 65,2°. Строение комплекса с нумерацией атомов приведено на рис. 2, а. Атом платины, расположенный в центре симметрии, имеет координацию искаженного квадрата двумя атомами

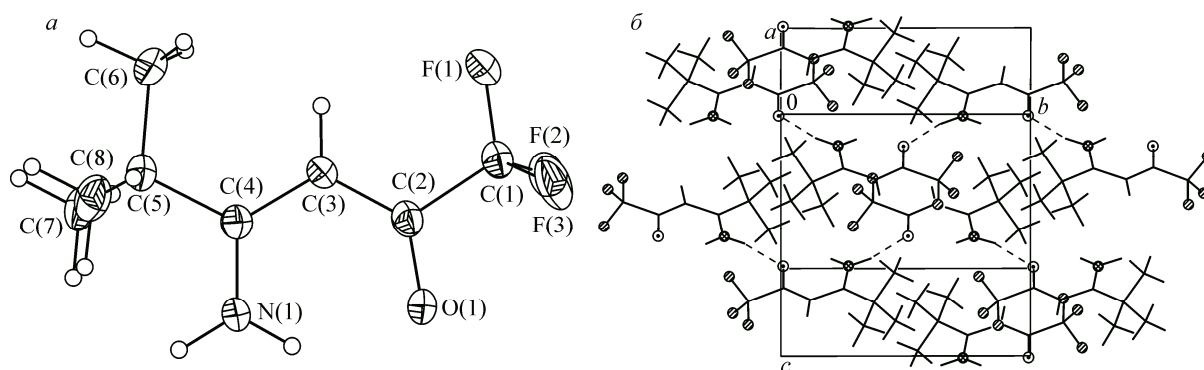


Рис. 1. Структура молекулы H(i-ptac) с нумерацией атомов (а) и упаковка структуры (б)

кислорода и двумя атомами азота двух (i-ptac)-лигандов, реализуется координационный узел PtO_2N_2 . Различие длин связей $Pt-O$ (1,985 Å) и $Pt-N$ (1,972 Å) составляет 0,013 Å, хелатный угол $O-Pt-N$ равен $93,8^\circ$. В металлоциклах разница связей $O-C$ и $N-C$ незначительна, связи $C-C_\gamma$ и $C-C_{Me}$ со стороны фторированного заместителя на 0,07 и 0,01 Å меньше, чем со стороны Bu^t -заместителя. В заместителях средние значения длин связей $C-C$ и $C-F$ равны 1,532 и 1,337 Å, тетраэдрические углы $C-C-C$ и $C-C-F$ лежат в интервале $105,8-113,9^\circ$. Угол перегиба металлоцикла по линии $O...N$ составляет $2,2^\circ$. Упаковка молекул в кристалле вдоль направления Y приведена на рис. 2, б, общий характер структуры слоистый. Формирующиеся в кристалле слои перпендикулярны направлению Z с соответствующим межплоскостным расстоянием $\sim 9,6$ Å. Все межмолекулярные взаимодействия в структуре относятся к ван-дер-ваальсовым, кратчайшие межмолекулярные контакты $H...F$ и $H...N$ имеют нижние оценки 2,78 Å. Каждый комплекс в структуре окружен четырьмя идентичными молекулами с расстояниями между центрами $Pt...Pt$ 7,441 Å. Полученные геометрические характеристики нового комплекса находятся в согласии с данными, полученными для исследованных нами ранее β -трифториминокетонатов Pd(II), Ni(II) и Cu(II) [19].

Таким образом, в настоящей работе получен новый летучий фторированный β -иминокетонат Pt(II) и определена его кристаллическая структура. Из данных ТГ исследований следует, что летучесть комплекса $Pt(i-ptac)_2$ ниже в сравнении с летучестью (O,O)-хелатного аналога, однако его высокая термическая устойчивость способствует переходу в газовую фазу при более высокой температуре без разложения, что позволит использовать его качестве прекурсора в процессах CVD для получения металлических пленок платины.

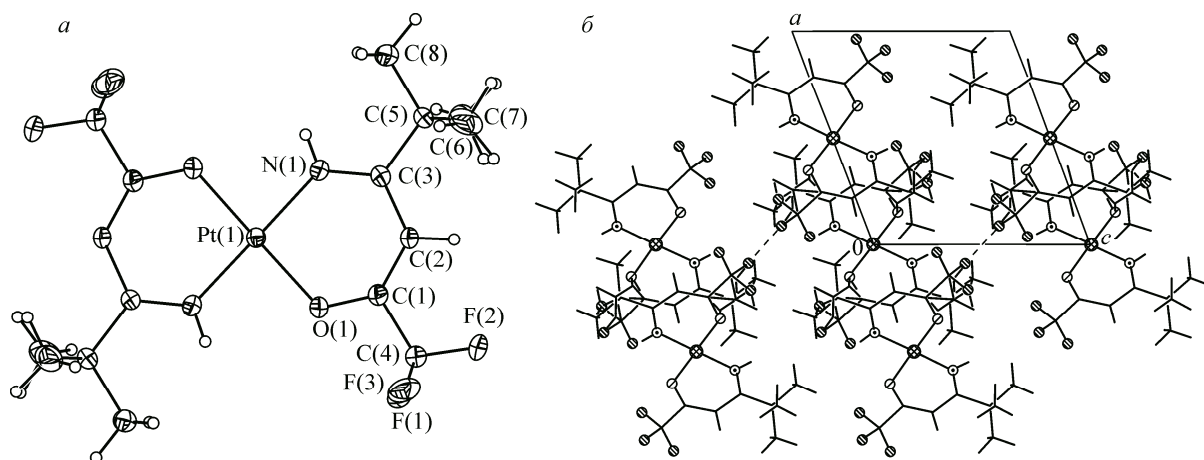


Рис. 2. Структура комплекса $Pt(i-ptac)_2$ с нумерацией атомов (а) и упаковка молекул в кристалле вдоль оси Y для одной из ориентаций (б)

В заключение авторы выражают благодарность И.В. Королькову за проведение РФА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cowley A. // *Platinum Metals Rev.* – 2011. – **55**, N 2. – P. 98 – 120.
2. Bolz A., Frohlich R., Schmidt K., Schaldach M. // *J. Mater. Sci.: Materials in Medicine* – 1995. – **6**. – P. 84 – 93.
3. Comstock D.J., Christensen S.T., Elam J.W., Pellin M.J., Hersam M.C. // *Adv. Funct. Mater.* – 2010. – **20**. – P. 3099 – 3126.
4. Schoßler C., Kaya A., Kretz J., Weber M., Koops H.W.P. // *Microelectron Eng.* – 1996. – **30**. – P. 471 – 494.
5. Kuchumov B.M., Koretskaya T.P., Shevtsov Y.V. et al. // *ESC Transactions.* – 2009. – **25**, N 8. – P. 909 – 916.
6. Gelfond N.V., Galkin P.S., Igumenov I.K. et al. // *J. Phys. IV France.* – 2001. – **11**. – P. 593 – 599.
7. Thurier C., Doppelt P. // *Coord. Chem. Rev.* – 2008. – **252**. – P. 155 – 169.
8. Garcia R.V., Goto T. // *Materials Transactions.* – 2003. – **44**, N 9. – P. 1717 – 1728.
9. Igumenov I.K., Zharkova G.I., Baidina I.A., Stabnikov P.A. et al. // *Electrochem. Soc. Proc.* – 2005. – **2005-09**. – P. 675 – 682.
10. Жаркова Г.И., Игуменов И.К., Ткачев С.В., Земсков С.В. // *Координац. химия.* – 1998. – **8**, № 2. – С. 117 – 122.
11. Morozova N.B., Semtyannikov P.P., Sysyoev S.V., Zharkova G.I., Igumenov I.K., Gelfond N.V. // *J. Phys. IV.* – 2001. – **11**. – P.609 – 616.
12. Жаркова Г.И., Байдина И.А., Стабников П.А., Игуменов И.К. // *Журн. структур. химии.* – 2006. – **47**, № 4. – С. 731 – 740.
13. Чумаченко Ю.В., Игуменов И.К., Земсков С.В. // *Изв. СО АН СССР. Серия хим.* – 1979. – № 6. – С. 845 – 850.
14. Байдина И.А., Жаркова Г.И., Громилов С.А. // *Журн. структур. химии.* – 2001. – **42**, № 1. – С. 138 – 144.
15. Жаркова Г.И., Сысоев С.В., Байдина И.А., Стабников П.А., Игуменов И.К. // *Журн. структур. химии.* – 2005. – **46**, № 3. – С. 507 – 513.
16. Stabnikov P.A., Zharkova G.I., Baidina I.A., Tkachev S.V., Krisyuk V.V., Igumenov I.K. // *Polyhedron.* – 2007. – **26**. – P. 4445 – 4450.
17. Кросс А. Введение в инфракрасную спектроскопию. – М: ИЛ, 1961.
18. Bruker AXS Inc (2004). APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), SADABS (Version 2.11) and SHELXTL (Version 6.12), Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA.
19. Жаркова Г.И., Байдина И.А., Первухина Н.В., Громилов С.А., Игуменов И.К. // *Журн. структур. химии.* – 2004. – **45**, № 4. – С. 713 – 722.