

УДК 546.2:547.442:548.737

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ЛЕТУЧИХ β -ДИКЕТОНАТОВ ТРИМЕТИЛПЛАТИНЫ(IV) С ПИРИДИНОМ

© 2011 Г.И. Жаркова*, И.А. Байдина, Д.Ю. Наумов, И.К. Игуменов

*Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 15 июня 2010 г.*

В работе впервые проведено исследование структур летучих β -дикетонатов триметилплатины(IV) с пиридином — $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{acac})\text{Py}$ и $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{dpm})\text{Py}$, полученных на основе ацетилацетона (Насас) и дипивалоилметана (Нdpm). Описан метод синтеза и приведены данные термического исследования комплексов методом ДТА. В основе структур исследуемых соединений лежат мономерные комплексы. Атом платины координирован тремя атомами углерода метильных групп, двумя атомами кислорода β -дикетона и атомом азота молекулы пиридина. Координационный узел ($\text{PtC}_3\text{O}_2\text{N}$) имеет форму слабо искаженного октаэдра. Геометрические характеристики координационных узлов: длины связей $\text{Pt}-\text{O}$, $\text{Pt}-\text{C}_{\text{Me}}$, $\text{Pt}-\text{N}$ и хелатные углы $\text{O}-\text{Pt}-\text{O}$ во всех комплексах лежат в пределах 2,122—2,146, 1,986—2,079, 2,131—2,186 Å и 89,3—90,6° соответственно.

Ключевые слова: β -дикетонаты триметилплатины(IV), структура, синтез, летучесть, термические свойства.

К числу известных летучих соединений Pt(IV) , используемых в процессах CVD для получения платиновых покрытий методом химического осаждения из паровой фазы, можно отнести в первую очередь летучие комплексы триметилплатины(IV) с β -дикетонами и их аддукты с донорными лигандами [1, 2]. Интерес к летучим соединениям триметилплатины(VI) вызван их повышенной летучестью по сравнению с аналогичными и хорошо изученными нами ранее β -дикетонатами платины(II) [3—5]. В отличие от Pt(II) , Pt(IV) не образует однородных комплексов с данным классом лигандов. В качестве комплексообразователя обычно используются триалкильные производные Pt(IV) и чаще всего наиболее устойчивый иодид триметилплатины — $(\text{CH}_3)_3\text{PtI}$, впервые полученный в работе [6]. Ранее в литературе было известно, что триметилплатина на основе β -дикетонатов с простыми алкильными заместителями в лиганде образует димерные комплексы общей формулы $[\text{Me}_3\text{Pt}(\text{R}-\text{CO}-\text{CH}-\text{CO}-\text{R})]_2$, где R — алкильный радикал от CH_3 до C_5H_{11} [7, 8]. Например, в димерном комплексе $[(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{acac})]_2$ ацетилацетон выступает в роли тридентатного лиганда, где наряду с двумя донорными атомами кислорода имеется третий донор — средний атом углеродного кольца, образуется мостиковая связь $\text{Pt}-\text{C}_\gamma$ и за счет этого формируется димер. Димерные соединения такого типа из-за низкой летучести менее пригодны для практического использования в процессах CVD, чем β -дикетонаты триметилплатины мономерного строения. Ранее нами было проведено комплексное исследование летучих хелатов триметилплатины с различными β -дикетонами димерного и мономерного строения. Исследовались вопросы синтеза, спектральные характеристики, термическая устойчивость, летучесть этих соединений [9—11]. В структурном плане мономерные комплексы триметилплатины(IV) до сих пор не были изучены. Однако установление взаимосвязи между

* E-mail: zharkova@niic.nsc.ru

составом, строением и термическими свойствами этих соединений способствует целенаправленному синтезу наиболее подходящих прекурсоров для использования в процессах CVD. Анализ литературы и база Кембриджского банка структурных данных (КБСД) подтверждают отсутствие структурных исследований подобного класса соединений платины(IV).

В настоящей работе впервые исследованы кристаллические структуры летучих β -дикетонатных комплексов триметилплатины(IV) с пиридином общей формулы $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{R}^1\text{—CO—CH—CO—R}^2)\text{Py}$, полученных на основе ацетилацетона ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$) и дипивалоилметана ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$). В работе описан синтез и приведены данные термического исследования комплексов методом ДТА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез комплексов $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{acac})\text{Py}$ и $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{dpm})\text{Py}$. В качестве исходного соединения платины(IV) использовали металлоорганический комплекс $(\text{CH}_3)_3\text{PtI}$, который предварительно получали по реакции Гриньяра из безводного гексахлороплатината натрия и иодистого метила [12].

Летучие β -дикетонаты триметилплатины(IV) с пиридином синтезировали по общей методике. Комплекс $(\text{CH}_3)_3\text{PtI}$ (1 г, 2,8 ммоль) растворяли в 50 мл хлороформа, затем в раствор оранжевого цвета добавляли 5,6 ммоль калиевой соли соответствующего лиганда (KL) и 10 ммоль сухого пиридина (Py). Смесь перемешивали при температуре 50—60 °С до обесцвечивания раствора. Затем растворитель и избыток пиридина упаривали на водяной бане при пониженном давлении. Сухой остаток экстрагировали гексаном. Продукт, выделенный из гексана, очищали сублимацией при пониженном давлении. Выход комплексов составил 90—95 %. Температура плавления комплексов и результаты элементного анализа:

$(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{acac})\text{Py}$. Кристаллическое вещество белого цвета, $T_{\text{пл}} = 110\text{—}112$ °С. Найдено, %: С 37,81, Н 5,12, N 3,33. Для $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{Pt}$ вычислено, %: С 37,34, Н 5,05, N 3,30.

$(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{dpm})\text{Py}$. Кристаллическое вещество слегка желтого цвета, $T_{\text{пл}} = 63\text{—}65$ °С. Найдено, %: С 45,65, Н 6,72, N 2,78. Для $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{NO}_2\text{Pt}$ вычислено, %: С 45,43, Н 6,63, N 2,81.

Термическое исследование. Для исследования термических характеристик этих комплексов первоначально была проведена их сублимация в градиентной печи в вакууме ($P = 10^{-2}$ Торр). В тех же условиях для сравнения сублимировали полученный нами комплекс $[(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{acac})]_2$ димерного строения [9]. Мономерные комплексы $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{acac})\text{Py}$ и $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{dpm})\text{Py}$ сублимировались при температуре 80—100 °С без разложения. В этих же условиях димерный ацетилацетонат триметилплатины сублимируется при 110—120 °С очень медленно. Ускорение этого процесса требует увеличения нагрева до температур, при которых уже происходит разложение соединения.

Дифференциально-термический анализ комплексов в токе гелия проводили на дериватографе Q-1000 фирмы МОМ в одинаковых условиях: скорость нагрева 5 град./мин, ток газа 110—120 мл/мин, навеска 20 мг, тигель стандартный, открытый. В условиях съемки комплексы полностью сублимировались, так что в этом случае не удалось определить температуру начала их разложения. Из анализа кривых TG следует, что комплексы $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{acac})\text{Py}$ и $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{dpm})\text{Py}$ сублимируются практически полностью без разложения в интервале температур 130—200 °С. В этих же условиях медленная сублимация димерного комплекса $[(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{acac})]_2$ начинается при 160 °С, при температуре 190 °С он разлагается с плавлением в одну стадию. Сопоставление полученных результатов метода ДТА указывает на повышенные термические характеристики мономерных хелатов триметилплатины (IV), содержащих в своем составе молекулу пиридина.

Рентгеноструктурное исследование. Монокристаллы $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{acac})\text{Py}$ и $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{dpm})\text{Py}$ были выращены медленной кристаллизацией при температуре от 0 до 5 °С из растворов комплексов в гексане. Соединения кристаллизуются в виде бесцветных призм моноклинной сингонии, пространственная группа $P2_1/c$. Для расшифровки кристаллических структур параметры элементарной ячейки и экспериментальные интенсивности измерены при низкой температуре

Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурных экспериментов

Параметр	$[(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{асас})\text{Py}]$	$[(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{dpm})\text{Py}]$
Эмпирическая формула	$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{Pt}$	$\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{NO}_2\text{Pt}$
Молекулярный вес	418,40	502,43
Пр. гр.	$P2_1/c$	$P2_1/c$
$a, b, c, \text{Å}$	8,3006(3), 12,4859(3), 13,8261(5)	21,8298(15), 21,8272(14), 36,352(2)
β , град.	92,0830(10)	106,123(1)
$V, \text{Å}^3$	1432,00(8)	16639,8(19)
Z	4	32
$d_{\text{выч}}$, г/см ³	1,941	1,604
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	9,790	6,755
$F(000)$	800	7932
Область съемки θ , град.	2,20—32,63	0,98—26,37
Диапазон индексов h, k, l	$-12 \leq h \leq 12, -8 \leq k \leq 17,$ $-20 \leq l \leq 20$	$-27 \leq h \leq 25, -27 \leq k \leq 15,$ $-40 \leq l \leq 45$
I_{hkl} измеренных	14577	90449
I_{hkl} независимых	5062 [$R(\text{int}) = 0,0146$]	34003 [$R(\text{int}) = 0,0381$]
Сбор данных по $\theta = 25,0^\circ$, %	98,2	99,9
GOOF для F_{hkl}^2	1,044	1,091
R -фактор [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0137, wR_2 = 0,0318$	$R_1 = 0,0547, wR_2 = 0,1345$
R -фактор (все отражения)	$R_1 = 0,0192, wR_2 = 0,0331$	$R_1 = 0,0827, wR_2 = 0,1419$
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ³	1,042 / -0,880	5,834 / -2,700

(150 К) на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенном двухкоординатным CCD-детектором (MoK α -излучение, графитовый монохроматор). Кристаллографические характеристики исследованных соединений и параметры эксперимента приведены в табл. 1. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены в анизотропно-изотропном (для H) приближении, атомы водорода заданы геометрически, основные межатомные расстояния и валентные углы комплексов приведены в табл. 2. Все расчеты выполнены по

Основные геометрические характеристики исследованных комплексов (межатомные расстояния d (Å) и углы ω (град.))

Параметр	$(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{асас})\text{Py}$	$(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{dpm})\text{Py}$
Pt—C _{Me}	$\langle 2,036 \rangle$	1,986(10)—2,079(10) $\langle 2,031 \rangle$
Pt—O	$\langle 2,136 \rangle$	2,122(7)—2,146(7) $\langle 2,134 \rangle$
Pt—N	2,172	2,131(8)—2,186(9) $\langle 2,166 \rangle$
N—C	$\langle 1,344 \rangle$	1,318(14)—1,375(14) $\langle 1,342 \rangle$
C—C	$\langle 1,384 \rangle$	1,322(19)—1,445(17) $\langle 1,384 \rangle$
O—C	$\langle 1,266 \rangle$	1,247(12)—1,304(11) $\langle 1,270 \rangle$
C—C γ	$\langle 1,403 \rangle$	1,343(14)—1,439(13) $\langle 1,398 \rangle$
C—C _{Me}	$\langle 1,510 \rangle$	1,505(13)—1,586(13) $\langle 1,539 \rangle$
C _{Me} —C _{But}	—	1,465(19)—1,565(19) $\langle 1,521 \rangle$
O—Pt—O	90,6	89,3(3)—90,0(2) $\langle 89,6 \rangle$

комплексу программ SHELX-97 (Bruker AXS Inc, 2004) [13]. Дифрактограммы изученных соединений проиндицированы по результатам исследования монокристаллов.

Координаты атомов для $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{acac})\text{Py}$ депонированы в Кембриджском банке структурных данных, № 778995. Набор данных для $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{dpm})\text{Py}$ можно получить у авторов по запросу.

ОПИСАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Структура $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{acac})\text{Py}$ — молекулярная, построена из нейтральных комплексов $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{acac})\text{Py}$, их строение с нумерацией атомов показано на рис. 1, а. Атом платины координирован тремя атомами углерода метильных групп, двумя атомами кислорода ацетилацетона и атомом азота молекулы пиридина. Координационный узел ($\text{PtC}_3\text{O}_2\text{N}$) имеет форму слабо искаженного октаэдра. Отклонения валентных углов от идеальных 90° на центральном атоме Pt не превышает $2,8^\circ$. Среднее значение длин связей Pt—CH₃ равно $2,030 \text{ \AA}$. Расстояние Pt—O_{ср} ($2,136$) на $0,035 \text{ \AA}$ меньше расстояния Pt—N ($2,171$), хелатный валентный угол O—Pt—O составляет $90,6^\circ$. В β -дикетонатном лиганде разница в длинах связей O—C, C—C_γ и C—C_{Me} незначительна и не превышает $0,01 \text{ \AA}$, угол перегиба хелатного кольца по линии O...O достигает $6,7^\circ$. Средние значения длин связей C—N и C—C в пиридиновом кольце равны $1,344$ и $1,384 \text{ \AA}$ соответственно. Угол между нормальными к плоскостям β -дикетонатного и пиридинового лигандов составляет $92,6^\circ$. Плоскости двух треугольных граней Pt-октаэдра C₃ и O₂N практически параллельны, угол между этими плоскостями составляет $2,8^\circ$. Упаковка структурных единиц вдоль оси X показана на рис. 1, б. В кристалле молекулы комплексов упакованы с минимальным расстоянием Pt...Pt $6,137 \text{ \AA}$. Все пиридиновые кольца комплексов в структуре параллельны. Минимальная оценка межмолекулярных контактов Н...Н составляет $2,33 \text{ \AA}$.

Структура $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{dpm})\text{Py}$ также молекулярного типа, построена из нейтральных комплексов $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{dpm})\text{Py}$. В структуре 8 кристаллографически независимых молекул комплекса, имеющих близкое строение, один из комплексов показан на рис. 2, а. Каждый атом платины координирует три метильные группы, два атома кислорода β -дикетонатного лиганда и атом азота молекулы пиридина, координационный узел — слабо искаженный октаэдр ($\text{PtC}_3\text{O}_2\text{N}$). Отклонения валентных *cis*-углов от идеальных 90° на центральных атомах Pt не превышает $3,8^\circ$. Среднее значение длин связей Pt—CH₃ составляет $2,031 \text{ \AA}$. Расстояния Pt—O_{ср} и Pt—N_{ср} равны $2,134$ и $2,166 \text{ \AA}$ соответственно, хелатный валентный угол O—Pt—O в металлоциклах меняется в узком интервале $89,3$ — $90,0^\circ$. В β -дикетонатных лигандах разброс связей O—C, C—C_γ,

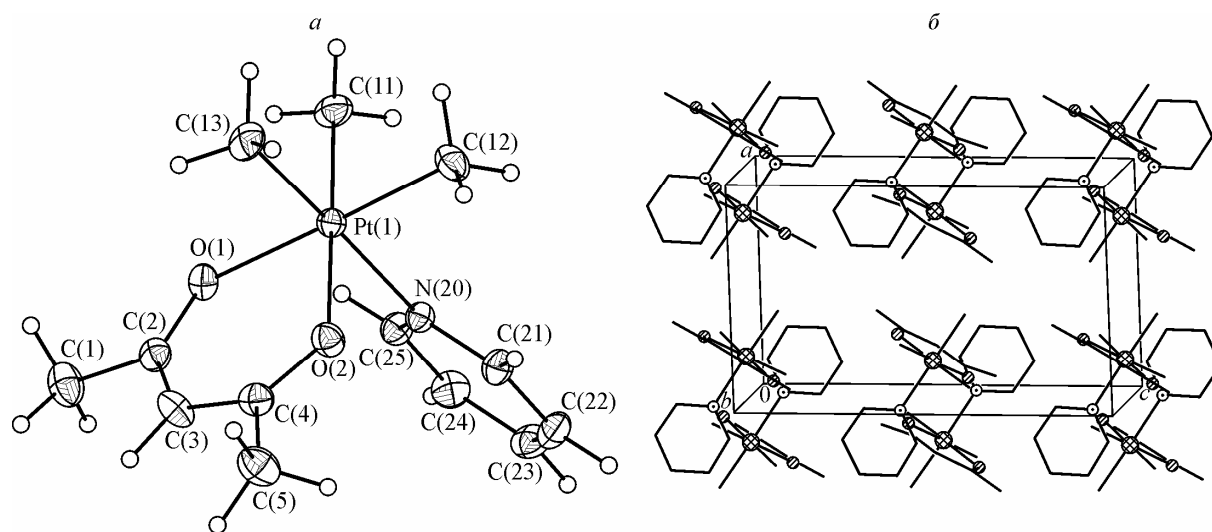


Рис. 1. Строение комплекса $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{acac})\text{Py}$ (а) и его упаковка в направлении оси X (б)

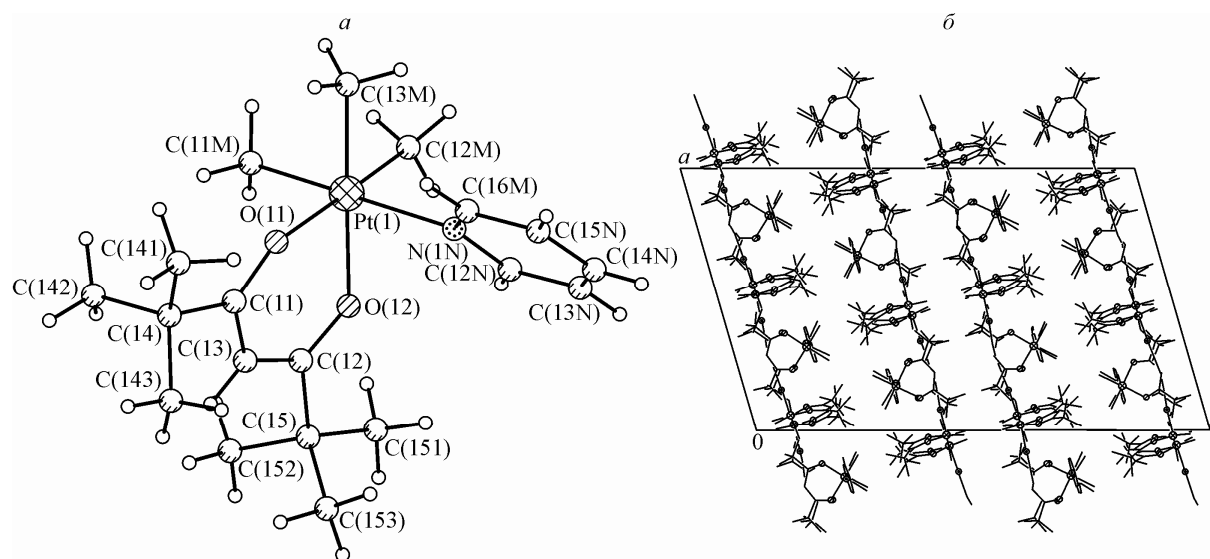
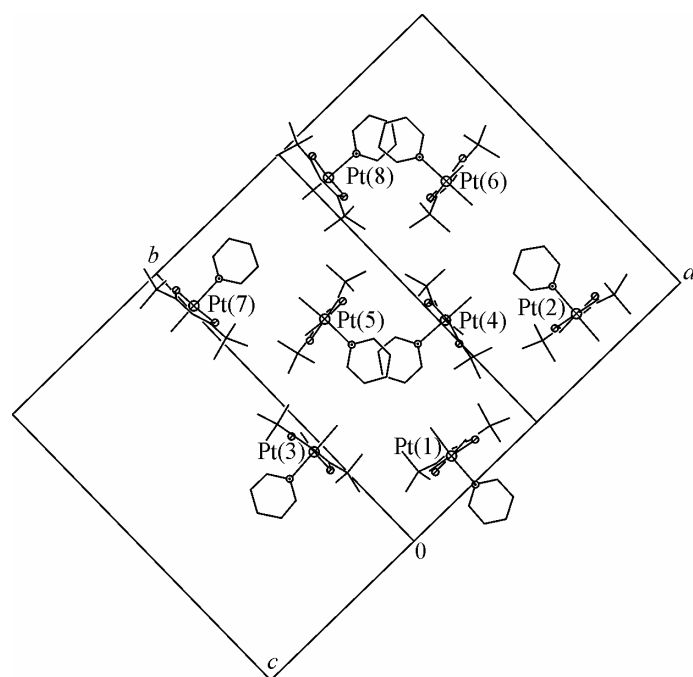


Рис. 2. Строение комплекса $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{dpm})\text{Py}$ (а) и его упаковка в направлении оси Y (б)

$\text{C}-\text{C}_{\text{Me}}$ и $\text{C}_{\text{Me}}-\text{C}_{\text{But}}$ значителен и достигает $0,1 \text{ \AA}$, углы перегиба хелатных металлоциклов по линии $\text{O}\dots\text{O}$ лежат в интервале $15,3-17,6^\circ$. Средние значения длин связей $\text{C}-\text{N}$ и $\text{C}-\text{C}$ в пиридиновых кольцах имеют те же значения, что и в структуре $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{acac})\text{Py}$. Углы между нормальными к плоскостям β -дикетонатного и пиридинового лигандов комплексов колеблются в интервале $78,3-101,4^\circ$. Упаковка комплексов в кристалле вдоль оси Y показана на рис. 2, б. Общий характер структуры слоистый, вид одного слоя показан на рис. 3. В кристалле молекулы связаны только ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, минимальная оценка межмолекулярных контактов $\text{H}\dots\text{H}$ составляет $2,20 \text{ \AA}$. Шесть расстояний $\text{Pt}\dots\text{Pt}$ между центральными атомами ближайших комплексов лежат в интервале $7,544-8,668 \text{ \AA}$.

Таким образом, в настоящей работе впервые исследованы структуры двух октаэдрических β -дикетонатных хелатов триметилплатины(IV) с пиридином, где в качестве бидентатно-связанных лигандов использованы ацетил-



ацетон и дипивалоилметан. Обе структуры молекулярные, мономерного строения, комплексы связаны между собой только слабыми ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. Исследование методом ДТА показало, что эти комплексы обладают значительно большей летучестью и термической устойчивостью, чем β -дикетонаты триметилплатины димерного строения. Благодаря повышенным термическим свойствам исследованные комплексы могут успешно использоваться как прекурсоры для получения различных платиновых покрытий методом химического осаждения из паровой фазы.

Рис. 3. Ориентация комплексов $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{dpm})\text{Py}$ в слое

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kodas T.T., Hampden-Smith M.J.* The Chemistry of Metal CVD. – Weinheim: VCH, Germany, 1994.
2. *Igumenov I.K.* // J. Physique IV. – 1995. – **5**. – P. C5-489-496.
3. *Morozova N.B., Zharkova G.I., Semyannikov P.P. et al.* // J. Physique IV. – 2001. – **11**. – P. Pr-3-609-616.
4. *Жаркова Г.И., Сысоев С.В., Байдина И.А. и др.* // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**, № 3. – С. 507 – 513.
5. *Жаркова Г.И., Байдина И.А., Стабников Р.А., Игуменов И.К.* // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 4. – С. 731 – 740.
6. *Pope W.J., Peachey F.J.* // J. Chem. Soc. – 1909. – **95**. – P. 571 – 576.
7. *Chatterjee A.K., Menzies R.C., Steel I.R., Youdale F.N.* // J. Chem. Soc. – 1958. – № 4. – P. 1706 – 1708.
8. *Swallow A.G., Truter V.R.* // Pros. Rou. Soc. – 1960. – **254A**. – P. 205 – 217.
9. *Жаркова Г.И., Игуменов И.К., Земсков С.В.* // Кординац. химия. – 1979. – **5**, № 5. – С. 743 – 748.
10. *Жаркова Г.И., Игуменов И.К., Земсков С.В.* // Кординац. химия. – 1983. – **9**, № 6. – С. 845 – 850.
11. *Игуменов И.К., Жаркова Г.И., Исакова В.Г., Земсков С.В.* Теоретическая и прикладная химия β -дикетонатов металлов. – М.: Наука, 1985. – С. 36 – 51.
12. *Иванова О.М., Гельман А.Д.* // Журн. неорган. химии. – 1958. – **3**, № 6. – С. 43 – 46.
13. *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.