

УДК 546.92:547.442:548.737

**СВОЙСТВА И СТРУКТУРА НОВЫХ ЛЕТУЧИХ ФЕНИЛСОДЕРЖАЩИХ
β-ДИКЕТОНАТОВ ТРИМЕТИЛПЛАТИНЫ(IV):
(CH₃)₃Pt(btfa)H₂O, (CH₃)₃Pt(bac)Py И ИСХОДНОГО КОМПЛЕКСА [(CH₃)₃PtI]₄**

Г.И. Жаркова, И.А. Байдина, А.И. Смоленцев, И.К. Игуменов

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
E-mail: zharkova@niic.nsc.ru

Статья поступила 10 октября 2012 г.

Взаимодействием иодида триметилплатины(IV) с фенилсодержащими β-дикетонами получены летучие мономерные комплексы триметилплатины(IV) на основе бензоилтрифторацетона (Hbtfa) и бензоилацетона (Hbac) состава (CH₃)₃Pt(btfa)H₂O (I) и (CH₃)₃Pt(bac)Py (II). В работе описан синтез комплексов, приведены данные элементного анализа, ИК спектров, исследованы термические характеристики методом ТГА. Впервые проведено рентгеноструктурное исследование комплексов (I), (II) и исходного тетрамерного комплекса [(CH₃)₃PtI]₄ (III).

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

К числу известных летучих соединений Pt(IV), используемых в процессах МО CVD для получения платиновых покрытий методом химического осаждения из паровой фазы, можно отнести в первую очередь летучие комплексы платины(IV) с β-дикетонами [1–3]. Важные свойства этих соединений, такие как летучесть (заметное давление пара при относительно низких температурах), сравнительно высокая термическая стабильность в конденсированном и газообразном состояниях, позволяют использовать их в процессах CVD для получения металлических пленок платины различного функционального назначения (коррозионно-, эрозионно-, термо-, износостойкие, диэлектрические, сверхпроводящие, полупроводниковые, каталитические и др.).

Анализ литературных данных показал, что практически все летучие β-дикетонаты платины(IV) получают на основе производных триметилплатины(IV). В качестве исходного соединения наиболее часто используется металлоорганический комплекс [(CH₃)₃PtI]₄. Впервые иодид триметилплатины был получен в 1909 г. [4] при взаимодействии реактива Гриньяра с тетрагидрохлоридом платины(IV) с выходом менее 20 %. Авторы выделили кристаллическое оранжевое вещество — иодистую триметилплатину (CH₃)₃PtI. В более поздних работах этот комплекс был получен из безводной соли K₂PtCl₆ и CH₃MgI с выходом 55 % [5] и 80 % [6]. В этом соединении иод легко замещается на различные анионы, например Cl⁻, OH⁻, Br⁻, NO₃⁻. Общими свойствами таких соединений являются высокая прочность связей платины с метильными группами, стабилизация степени окисления 4+, сохранение платиной координационного числа 6. Рентгеноструктурное исследование хлорида триметилплатины [7] и гидроксида триметилплатины [8] подтверждает их тетрамерное строение. Платина в этих соединениях имеет октаэдрическое окружение, атомы хлора или гидроксильные группы являются мостиковыми. Сведения о структурном исследовании чистого иодидного комплекса [(CH₃)₃PtI]₄ в литературе отсутствуют,

лишь имеются работы по структурному исследованию сольватных комплексов иодида триметилплатины [9—11].

Триметилиодоплатина(IV) с β -дикетонами образует димерные комплексы общей формулы $[\text{Me}_3\text{Pt}(\text{R}-\text{CO}-\text{CH}-\text{CO}-\text{R}^1)]_2$, где R и R^1 — простой алкильный радикал от CH_3 до C_5H_{11} [12, 13]. Димерное строение имеет также комплекс триметилплатины с бензоилацетоном $[\text{Me}_3\text{Pt}(\text{bac})]_2$, который ранее был впервые получен и исследован нами в работе [14]. В димерных хелатах триметилплатины β -дикетон 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. Соединения такого типа из-за низкой летучести менее пригодны для практического использования в процессах CVD, чем β -дикетонаты триметилплатины мономерного строения. Повышению летучести комплексов способствует введение CF_3 -групп в хелатный лиганд [15]. В литературе до наших исследований фторированные β -дикетонаты триметилплатины(IV) не были известны. Ранее нами было показано [14], что фторированные β -дикетоны не образуют димерных комплексов, а условием образования мономерного фторированного β -дикетоната триметилплатины является наличие в реакционной среде донорной молекулы, например H_2O , которая должна занять шестое координационное место платины в мономерном β -дикетонатном комплексе. По этой причине первоначально фторированные β -дикетонаты триметилплатины не были получены нами в безводных растворителях. Воду, входящую в состав фторированных аддуктов, легко можно заменить на более сильное основание, например пиридин. Более того, обработка димерных β -дикетонатов триметилплатины пиридином также приводит к разрыву мостиковой связи $\text{Pt}-\text{C}_\gamma$ с образованием мономерных β -дикетонатных аддуктов триметилплатины, которые благодаря повышенным термическим свойствам могут быть наиболее перспективными прекурсорами в процессах CVD [16].

В настоящей работе нами получены и структурно исследованы мономерные фенилсодержащие β -дикетонаты триметилплатины(IV): $[(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{CH}-\text{CO}-\text{CF}_3)\text{H}_2\text{O}]$ (I) и $[(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3)\text{Py}]$ (II), полученные на основе бензоилтрифторацетона (Hbtfa) и бензоилацетона (Hbac); описаны методы синтеза комплексов, приведены данные элементного анализа, ИК спектров, ТГА. Впервые проведено рентгеноструктурное исследование комплексов (I), (II) и исходного комплекса $[(\text{CH}_3)_3\text{PtI}]_4$ (III). В базе структурных данных CSDB (Cambridge Structure Data Base) отсутствуют данные о структуре соединений (I—III).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного соединения для синтеза β -дикетонатов триметилплатины(IV) применяли иодид триметилплатины(IV) — $[(\text{CH}_3)_3\text{PtI}]_4$. За основу синтеза этого комплекса взята методика [5]. Нами были оптимизированы условия этого синтеза, что позволило увеличить выход комплекса $[(\text{CH}_3)_2\text{PtI}]_4$ с 55 до 75 % [17].

Синтез $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{CH}-\text{CO}-\text{CF}_3)\text{H}_2\text{O}$ (I). Комплекс $(\text{CH}_3)_3\text{PtI}$ (1 г, 2,8 ммоль) растворяли в 50 мл бензола. В полученный раствор оранжевого цвета добавляли 1,42 г (5,6 ммоль) калиевой соли бензоилтрифторацетона (Kbtfa) в 10 мл 96 % этилового спирта и присыпали соль AgF (0,35 г, 2,8 ммоль). Реакционную смесь перемешивали с помощью магнитной мешалки при 45—50 °С до обесцвечивания раствора и выпадения солей AgI и KF . Осадок отфильтровывали, раствор упаривали полностью. Сухой остаток экстрагировали гексаном. Продукт, выделенный из гексана, очищали сублимацией при пониженном давлении. Выход сублимированного комплекса 1,23 г (93 %). Кристаллы светло-желтого цвета, $T_{\text{пл}} = 148$ —150 °С. Найдено, %: С 32,9, Н 3,8, F 11,9. Для $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{F}_3\text{O}_3\text{Pt}$ вычислено, %: С 33,0, Н 3,6, F 12,0.

ИК спектр (I) (ν , cm^{-1}): 3627, 3308, 3189, 2963, 2899, 2813, 1608, 1542, 1530, 1490, 1457, 1429, 1285, 1257, 1196, 1183, 1131, 1053, 1023, 937, 807, 769, 722, 701, 654, 584, 533, 408.

Синтез $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3)\text{Py}$ (II). Комплекс $(\text{CH}_3)_3\text{PtI}$ (1 г, 2,8 ммоль) растворяли в 50 мл хлороформа, в раствор оранжевого цвета добавляли раствор 1,18 г (5,6 ммоль) калиевой соли бензоилацетона (Kbac) в 20 мл этилового спирта. Реакционную

смесь перемешивали при 40—50 °С до обесцвечивания раствора. Затем в раствор добавляли 5,6 ммоль пиридина (Py) и продолжали кипячение реакционной смеси в течение 1 ч. Далее 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 сублимированного комплекса 1,21 г (90 %). Кристаллы светло-желтого цвета, $T_{пл} = 128—129$ °С. Найдено, %: С 45,2, Н 5,0, N 2,7. Для $C_{18}H_{23}NO_2Pt$ вычислено, %: С 45,0, Н 4,8, N 2,9.

ИК спектр (II) ($\nu, \text{см}^{-1}$): 3066, 2951, 2890, 2813, 1592, 1560, 1506, 1483, 1446, 1391, 1274, 1207, 1109, 1067, 1014, 943, 849, 760, 714, 694, 608, 536, 452.

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного эксперимента для комплексов I, II, III

Параметр	$(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{tfa})\text{H}_2\text{O}$ I	$(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{bac})\text{Py}$ II	$[(\text{CH}_3)_3\text{Pt}]_4$ III
Брутто-формула	$C_{13}H_{17}F_3O_3Pt$	$C_{18}H_{23}NO_2Pt$	$C_{12}H_{36}I_4Pt_4$
M	473,36	480,46	1468,37
T, K	240(2)	296(2)	150(2)
Сингония	Триклинная	Моноклиная	Моноклиная
Пр. гр.	$P-1$	$P2_1/c$	$C2/m$
$a, \text{Å}$	6,1653(5)	6,802(2)	14,1157(4)
$b, \text{Å}$	9,9412(7)	16,077(6)	14,3600(4)
$c, \text{Å}$	12,3913(10)	16,288(6)	13,0516(3)
$\alpha, \text{град.}$	101,075(4)		
$\beta, \text{град.}$	91,353(5)	94,822(10)	95,2770(10)
$\gamma, \text{град.}$	99,535(4)		
$V, \text{Å}^3$	733,82(10)	1774,9(11)	2634,37(12)
Z	4	4	4
$\rho_{\text{(выч.)}}, \text{г/см}^3$	2,142	1,798	3,702
$\mu_{\text{Mo}}, \text{мм}^{-1}$	9,597	7,912	25,855
$F(000)$	448	928	2528
Размер кристалла, мм	—	0,28×0,12×0,07	0,18×0,18×0,08
Область съемки θ , град.	1,68—28,30	2,51—30,53,	2,48—27,53
Диапазон h, k, l	$-8 \leq h \leq 8,$ $-13 \leq k \leq 10,$ $-16 \leq l \leq 16$	$-8 \leq h \leq 8,$ $-22 \leq k \leq 22,$ $-23 \leq l \leq 23$	$-18 \leq h \leq 18,$ $-18 \leq k \leq 18,$ $-12 \leq l \leq 16$
I_{hkl} измеренных	7535	15434	5169
I_{hkl} независимых	3469 ($R(\text{int}) = 0,0367$)	5034 ($R(\text{int}) = 0,0526$)	3140 ($R(\text{int}) = 0,0168$)
Сбор данных по $\theta = 25,0^\circ$, %	95,9	94,2	99,9
Макс. и мин. пропускание	0,9101 и 0,4470	0,6074 и 0,2154	0,2315 и 0,0898
GOOF для F_{hkl}^2	1,100	1,041	1,027
R -фактор [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0732,$ $wR_2 = 0,2139$	$R_1 = 0,0479,$ $wR_2 = 0,1019$	$R_1 = 0,0197,$ $wR_2 = 0,0414$
R -фактор (все отражения)	$R_1 = 0,0822,$ $wR_2 = 0,2184$	$R_1 = 0,0982,$ $wR_2 = 0,1172$	$R_1 = 0,0237,$ $wR_2 = 0,0424$
Остаточная электронная плотность (max/min), $e/\text{Å}^3$	6,940 / -3,025	3,120 / -1,895	1,117 / -1,048

ИК спектры комплексов **I** и **II** в области 400—4000 cm^{-1} регистрировали на спектрометре Scimitar FTS-2000 (таблетки с KBr).

Термическое исследование комплексов проводили методом термогравиметрии на приборе NETZSCH TG 209 F1 в одинаковых условиях: температурный интервал 20—350 °С, скорость нагрева 10 град./мин, ток газа 30 мл/мин, навеска 5—6 мг, тигель стандартный открытый.

РСА. Параметры элементарных ячеек и экспериментальные интенсивности для расшифровки кристаллических структур комплексов **I—III** были измерены на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex (двухкоординатный CCD-детектор, MoK_α -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор). Структуры комплексов решены прямым методом и уточнены в анизотропном приближении. Атомы водорода заданы геометрически и включены в уточнение в изотропном приближении совместно с неводородными атомами. Кристаллографические характеристики и параметры эксперимента приведены в табл. 1. Основные геометрические характеристики комплексов (межатомные расстояния и валентные углы) приведены в табл. 2 и 3. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELX-97 (Bruker AXS Inc, 2004) [18]. Дифрактограммы изученных соединений полностью проиндицированы по результатам исследования монокристаллов.

Координаты атомов и другие параметры комплексов депонированы в Кембриджском банке структурных данных: № 904019 для **I**, № 903820 для **II**, № 815841 для **III**; см. deposit@ccde.cam.ac.uk.

Т а б л и ц а 2

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

Параметр	$(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{btfa})\text{H}_2\text{O}$ I	$(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{bac})\text{Py}$ II
Pt—CH ₃	2,000—2,009 (2,003)	2,028—2,042 (2,035)
Pt—O _L	2,171 (Ph), 1,23(CF ₃)	2,152 (CH ₃), 2,132 (Ph)
Pt—O _w	2,247	—
Pt—N	—	2,183
O—C	1,28 (Ph), 1,27 (CF ₃)	⟨1,264⟩
C—C γ	1,42 (Ph), 1,37 (CF ₃)	⟨1,392⟩
C—C _{Me}	1,47 (Ph), 1,53 (CF ₃)	1,528 (CH ₃), 1,493 (Ph)
C—F	⟨1,32⟩	—
C—C	1,30—1,40 (1,37)	1,368—1,393 (1,376)
O—Pt—O	⟨87,3⟩	⟨89,1⟩

Т а б л и ц а 3

Основные межатомные расстояния d , Å и углы ω , град. для $[(\text{CH}_3)_3\text{PtI}]_4$

Расстояние	d	Расстояние	d	Угол	ω
Pt(1)—C(13)	2,086(6)	Pt(1)—I(1)	2,7836(3)	C—Pt—C	86,5(2)—89,1(2)
Pt(1)—C(12)	2,087(5)	Pt(1)—I(3)	2,8241(4)	C—Pt—I	91,7(2)—94,2(2)
Pt(1)—C(11)	2,094(5)	Pt(1)—I(2)	2,8287(3)	I—Pt—I	85,78(1)—87,26(1)
Pt(2)—C(22)	2,072(8)	Pt(2)—I(1)	2,8121(5)	Pt—I—Pt	92,52(1)—95,15(1)
Pt(2)—C(21)	2,097(5)	Pt(2)—I(3)	2,8255(3)		
Pt(3)—C(31)	2,057(5)	Pt(3)—I(2)	2,8004(5)		
Pt(3)—C(32)	2,107(7)	Pt(3)—I(3)	2,8279(3)		

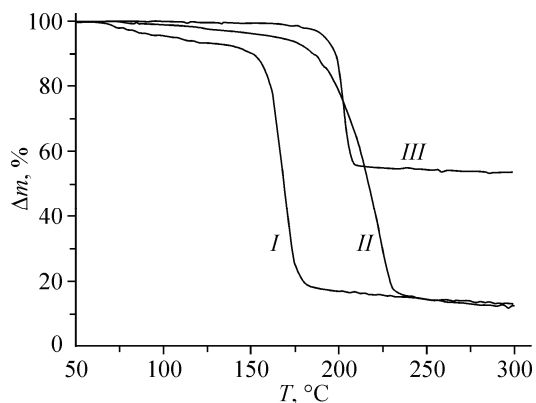


Рис. 1. Термогравиметрические кривые комплексов: $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{btfa})\text{H}_2\text{O}$ (I), $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{bac})\text{Py}$ (II), $[(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{bac})]_2$ (III)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированные мономерные β -дикетонаты триметилплатины (IV) на основе фенолсодержащих β -дикетонатов представляют собой кристаллические вещества, они устойчивы при хранении в обычных условиях, сохраняют свой состав при многократной сублимации в вакууме, хорошо растворяются в обычных органических растворителях.

ИК спектры соединений I и II подтверждают хелатный тип связи атома платины с β -дикетоном. Валентные колебания (C—H) и (Pt—CH₃) наблюдаются в области 3000—2800 см⁻¹. Характерные колебания C—O и C=C хелатного кольца проявляются в области 1610—1450 см⁻¹. К колебанию связей Pt—C относятся менее интенсивные полосы в области 500—600 см⁻¹ [19]. Наличие воды в комплексе I подтверждает сильная полоса поглощения валентных колебаний O—H групп в области 3627 см⁻¹ и широкая полоса водородной связи в виде дублета (3308 и 3187 см⁻¹). Слабую полосу поглощения при 3067 см⁻¹ для комплекса II мы относим к валентным колебаниям (=C—H) пиридина, согласно [20].

Термическое исследование комплексов проведено методом термогравиметрии. Кривые ТГ для $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{btfa})\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{bac})\text{Py}$ приведены на рис. 1. Для сравнения термических свойств β -дикетонатов триметилплатины мономерного и димерного строения на рисунке приведена также кривая ТГ димерного комплекса триметилплатины с бензоилацетоном — $[(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{bac})]_2$, полученная в тех же условиях съемки. Анализ кривых ТГ показал, что изучаемые мономерные β -дикетонаты триметилплатины обладают высокой летучестью, потеря массы комплексов за счет сублимации начинается при низких температурах (~50—100 °C), хотя в условиях съемки процессы сублимации проходили на фоне их небольшого разложения. По сравнению с мономерными комплексами димерный комплекс $[(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{bac})]_2$ (см. рис. 1, кривая III) в наших условиях не сублимировался при нагревании до 200 °C, дальнейший нагрев приводит к его плавлению с разложением в одну стадию. Проведенное ТГ — исследование показало, что пониженная термическая устойчивость мономерных аддуктов триметилплатины компенсируется их высокой летучестью в отличие от бензоилацетоната триметилплатины (IV) димерного строения, где эти свойства имеют обратную зависимость. По своим термическим характеристикам мономерные β -дикетонаты триметилплатины на основе фенолсодержащих лигандов могут быть успешно использованы в качестве прекурсора в процессах CVD, так же как и другие β -дикетонаты триметилплатины мономерного строения, впервые полученные и изученные нами ранее [16, 17].

Описание кристаллических структур. Соединения I и II кристаллизуются из бензола в виде призм моноклинной сингонии, слабо окрашены в желтый цвет. Монокристаллы комплекса $[(\text{CH}_3)_3\text{Pt}]_4$ вырастили из раствора соединения в гексане при комнатной температуре. Кристаллы представляют собой уплощенные призмы, окрашенные в оранжевый цвет.

Структура I молекулярного типа, построена из нейтральных комплексов $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{btfa})\text{H}_2\text{O}$, строение комплекса показано на рис. 2, а. Октаэдрическая координация платины (PtC_3O_3) образована тремя атомами углерода метильных групп, двумя атомами кислорода фторированного β -дикетонатного лиганда и атомом кислорода молекулы воды. Отклонения валентных *цис*-углов от идеальных 90° на центральных атомах Pt не превышают 5°. Среднее значение длин связей Pt—CH₃ составляет 2,003 Å. Расстояния Pt—O_{cp} и Pt—O_w равны 2,150 и 2,247 Å соответственно, хелатный валентный угол O—Pt—O в металлоцикле равен 87,3°. В β -дикетонатном лиганде связи O—C практически одинаковы (1,27 Å), разница в длинах связей C—C_γ, C—C_{Me}

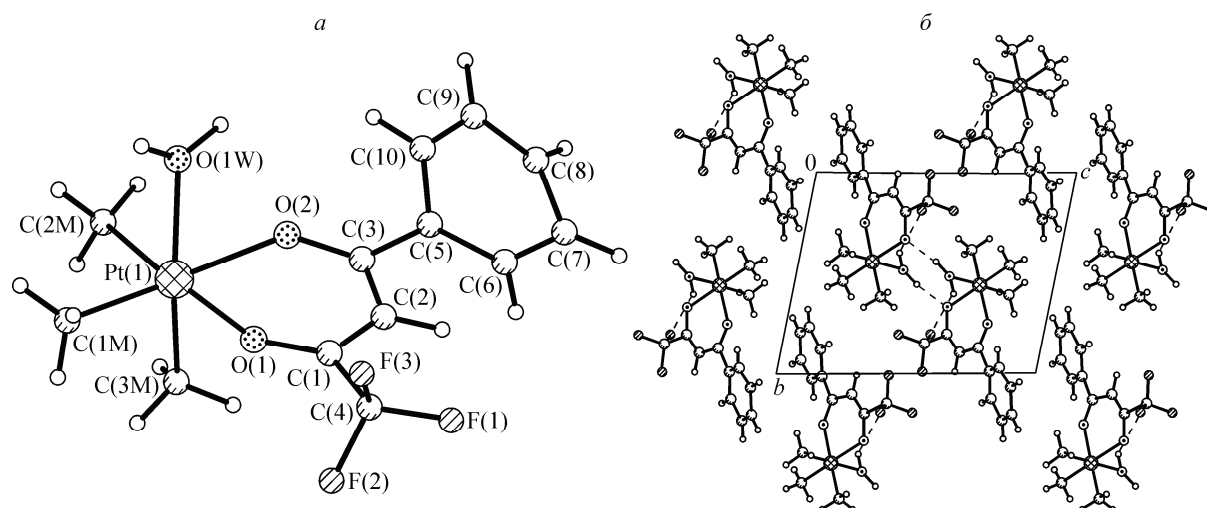


Рис. 2. Строение комплекса $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{btfa})\text{H}_2\text{O}$ (а) и упаковка его молекул в направлении оси X (б)

со стороны разных заместителей составляет $\sim 0,05 \text{ \AA}$, разброс расстояний $\text{C}-\text{C}$ в заместителе достигает $0,1 \text{ \AA}$, углы перегиба хелатных металлоциклов по линии $\text{O}\dots\text{O}$ лежат в интервале $15,3\text{--}17,6^\circ$. Угол между нормальными к плоскостям фенильного кольца и β -дикетонатного металлоцикла $27,3^\circ$, внутримолекулярный контакт $\text{F}(1)\dots\text{H}(2)$ $2,29 \text{ \AA}$.

Упаковка структурных единиц в кристалле вдоль оси X показана на рис. 2, б. Комплексы связаны между собой водородными связями, в которых участвуют молекулы координированной воды комплекса, расстояния $\text{O}_\text{w}\dots\text{O}_\text{L}$ и $\text{O}_\text{w}\dots\text{F}$, характеризующие эти связи, составляют $2,82$ и $3,14 \text{ \AA}$. В кристалле молекулы комплексов упакованы с минимальным расстоянием $\text{Pt}\dots\text{Pt}$ $5,26 \text{ \AA}$. Минимальная оценка межмолекулярных контактов $\text{F}\dots\text{F}$ составляет $3,26 \text{ \AA}$.

Структура II также молекулярного типа, построена из нейтральных комплексов $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{bac})\text{Py}$, строение которых с нумерацией атомов показано на рис. 3, а. Атом платины координирован тремя атомами углерода метильных групп, двумя атомами кислорода β -дикетонатного лиганда 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 $3,3^\circ$. Среднее значение длин связей $\text{Pt}-\text{CH}_3$ равно $2,035 \text{ \AA}$, расстояние $\text{Pt}-\text{N}$ $2,183 \text{ \AA}$. Расстояние $\text{Pt}-\text{O}_\text{cp}$ $2,142 \text{ \AA}$, хелатный валентный угол $\text{O}-\text{Pt}-\text{O}$ со-

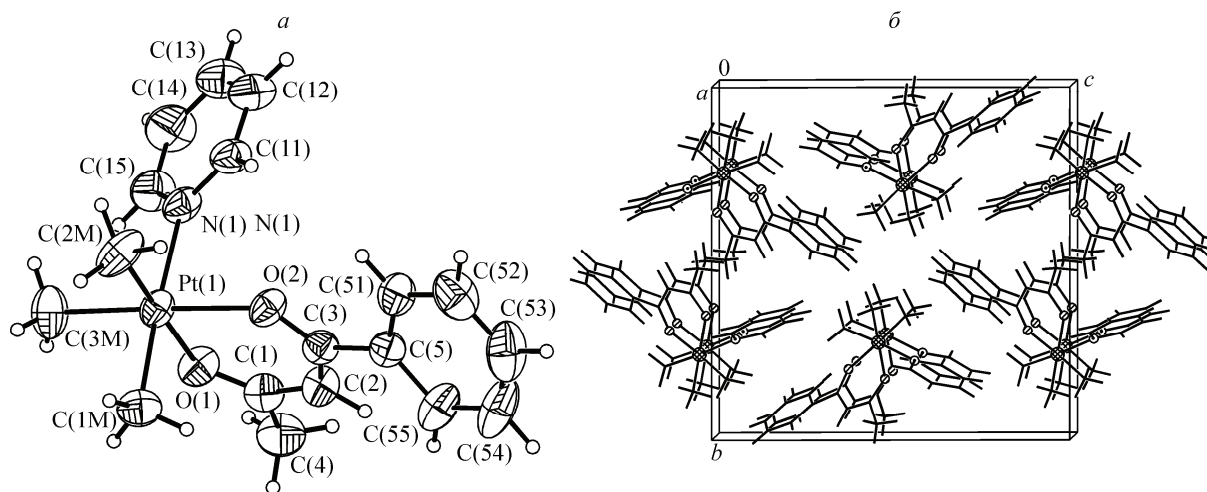


Рис. 3. Строение комплекса $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{bac})\text{Py}$ (а) и упаковка его молекул в направлении оси X (б)

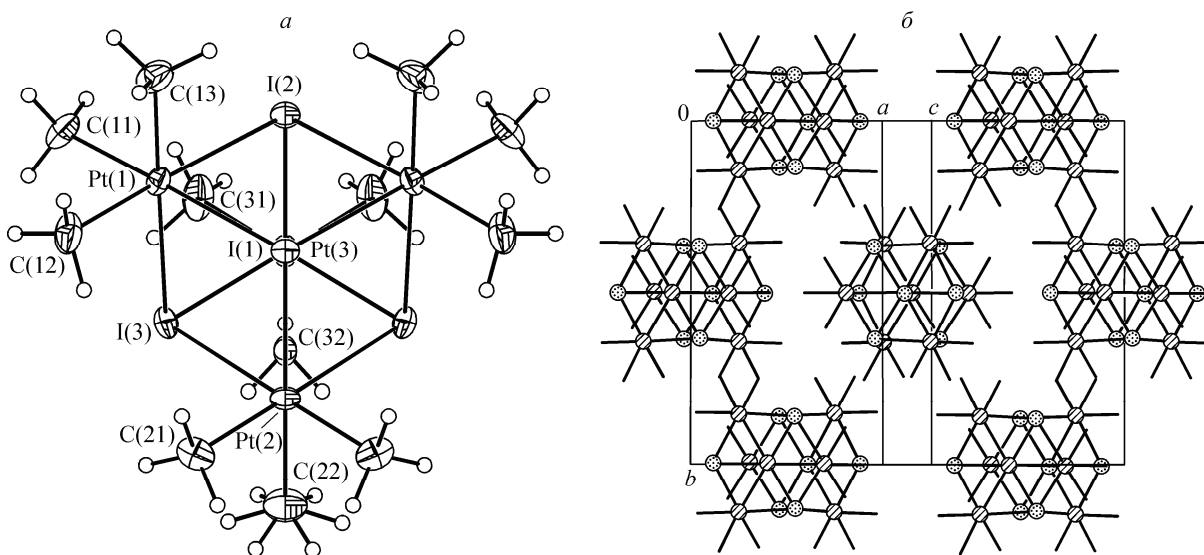


Рис. 4. Строение комплекса $[(\text{CH}_3)_3\text{PtI}]_4$ (а); проекция кристаллической структуры в направлении $[101]$ (б)

ставляет $89,1^\circ$. В β -дикетонатном лиганде средние значения связей $\text{O}-\text{C}$, $\text{C}-\text{C}_\gamma$, $\text{C}-\text{C}_{\text{Me}}$ и $\text{C}-\text{C}$ (в Rh-кольце) составляют $1,264$, $1,392$, $1,510$ и $1,377$ Å, угол перегиба хелатного кольца по линии $\text{O}\dots\text{O}$ достигает $10,2^\circ$. Плоскость фенильного кольца развернута относительно плоскости металлоцикла на угол $27,2^\circ$. Средние значения длин связей $\text{C}-\text{N}$ и $\text{C}-\text{C}$ в пиридиновом лиганде равны $1,330$ и $1,374$ Å соответственно. Угол между нормальными к плоскостям β -дикетонатного и пиридинового лигандов составляет 89° . Плоскости двух треугольных граней Pt-октаэдра C_3 и O_2N практически параллельны, угол между этими плоскостями составляет $4,2^\circ$.

Упаковка структурных единиц вдоль оси X показана на рис. 3, б. В кристалле молекулы комплексов упакованы с минимальным расстоянием $\text{Pt}\dots\text{Pt}$ $6,802$ Å. Все пиридиновые кольца комплексов в структуре параллельны. Минимальная оценка межмолекулярных контактов $\text{H}\dots\text{H}$ составляет $2,55$ Å.

Основу кристаллической структуры соединения $[(\text{CH}_3)_3\text{PtI}]_4$ III составляют дискретные тетрамерные молекулы, расположенные на зеркальной плоскости. Строение молекулы с нумерацией атомов изображено на рис. 4, а. Атомы платины и иода образуют почти правильный куб. Отклонения валентных углов на атомах Pt от идеальных 90° не превышают $4,3^\circ$. Значения углов $\text{Pt}-\text{I}-\text{Pt}$ лежат в интервале $92,52-95,15^\circ$. Один атом платины и один атом иода занимают общие кристаллографические позиции, два других расположены в частных позициях на плоскости m . В координационную сферу каждого атома Pt входит 3 атома иода и 3 атома углерода метильных групп, образуя вокруг платины искаженный октаэдр с координационным узлом PtI_3C_3 , имеющим *транс*-конфигурацию. Каждый атом I выполняет мостиковую функцию между двумя атомами Pt. Длины связей $\text{Pt}-\text{I}$ лежат в интервале $2,7836-2,8287$ Å (ср. $2,8146$), разброс связей $\text{Pt}-\text{C}$ укладывается в интервал $2,057-2,107$ при среднем значении $2,086$ Å. Расстояния $\text{Pt}\dots\text{Pt}$ и $\text{I}\dots\text{I}$ внутри тетрамера имеют значение $4,082-4,130$ и $3,820-3,883$ Å соответственно.

Проекция кристаллической структуры на плоскость в направлении $[101]$ приведена на рис. 4, б. В кристалле объемные тетрамерные молекулы объединены H -связями типа $\text{C}-\text{H}\dots\text{I}$, имеющими кратчайшие оценки $3,35-3,58$ Å. В структуре также следует отметить межмолекулярный контакт $\text{I}\dots\text{I}$, равный $4,17$ Å (рис. 5), что несколько меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов иода $4,29$ Å [21]. Кратчайшие расстояния $\text{Pt}\dots\text{Pt}$ между молекулами $> 6,35$ Å.

Таким образом, в настоящей работе впервые определена кристаллическая структура металлоорганического комплекса $[(\text{CH}_3)_3\text{PtI}]_4$ и двух летучих мономерных хелатов триметилплатины(IV) на основе фенилсодержащих β -дикетонов с координационными узлами (PtC_3O_3)

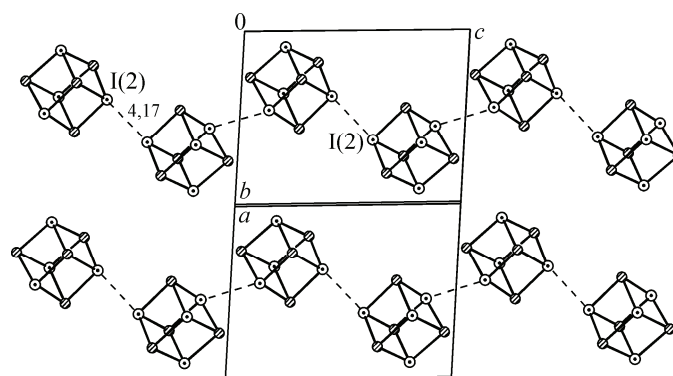


Рис. 5. Межмолекулярные контакты I...I в структуре $[(\text{CH}_3)_3\text{PtI}]_4$

и $(\text{PtC}_3\text{O}_2\text{N})$. Методом ТГА проведена сравнительная оценка летучести мономерных β -дикетонатов триметилплатины(IV) и их димерного аналога $[(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{bac})]_2$. Установлено, что изученные мономерные β -дикетонаты триметилплатины **I** и **II** обладают значительной летучестью, в отличие от бензоилацетоната триметилплатины(IV) димерного строения, и могут быть использованы в качестве прекурсоров в процессах химического осаждения из паровой фазы для формирования платиновых пленок и покрытий различного функционального назначения.

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. Garcia J.R.V., Goto T. // Mater. Transact. – 2003. – **44**. – P. 1717 – 1728.
4. Pope W.J., Peachey F.J. // J. Chem. Soc. – 1909. – **95**. – P. 571 – 576.
5. Иванова О.М., Гельман А.Д. // Журн. неорган. химии. – 1958. – **3**, № 6. – С. 1334 – 1346.
6. Baldwin J.C., Kaska W.C. // Inorg. Chem. – 1975. – **14**, N 8. – P. 2020 – 2001.
7. Rundle R.E., Sturdivant J.H. // J. Amer. Chem. Soc. – 1947. – **69**, N 7. – P. 1561 – 1565.
8. Spiro T.G., Templeton D.H., Zalkin A.A. // Inorg. Chem. – 1968. – **7**, N 10. – P. 2165 – 2170.
9. Alman R., Rucharczyk D. // Zeitschrift fur Kristallographie. – 1983. – **165**, N 1-4. – S. 227 – 232.
10. Ebert K.H., Massa W., Donath H., Lorberth J. et al. // J. Organometal. Chem. – 1998. – **559**. – P. 203 – 209.
11. Shu-Bin Zhao, Rui-Yao Wang, Suning Wang // Organometallics. – 2009. – **28**. – P. 2572 – 2582.
12. Chatterjee A.K., Menzies R.C., Steel I.R., Youdale F.N. // J. Chem. Soc. – 1958. – № 4. – P. 1706 – 1708.
13. Swallow A.G., Truter V.R. // Proc. Roy. Soc. – 1960. – **254A**. – P. 205 – 217.
14. Жаркова Г.И., Игуменов И.К., Земсков С.В. // Координац. химия. – 1979. – **5**, № 5. – С. 743 – 748.
15. Мошьер Р., Сиверс Р. Газовая хроматография. – М.: Мир, 1967.
16. Жаркова Г.И., Байдина И.А., Наумов Д.Ю., Игуменов И.К. // Журн. структур. химии. – 2011. – **52**, № 3. – С. 566 – 571.
17. Zharkova G.I., Baidina I.A., Turgambaeva F.T., Romanenko G.V., Igumenov I.K. // Polyhedron. – 2012. – **40**. – P. 40 – 45.
18. Bruker AXS Inc. 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, 2004.
19. Hall J.R., Swile G.A. // J. Organometal. Chem. – 1973. – **47**. – P. 195 – 215.
20. Кросс А. Введение в практическую спектроскопию. – М.: ИЛ, 1961.
21. Зефирюв Ю.В., Порай-Кошиц М.А. // Журн. структур. химии. – 1986. – **27**, № 2. – С. 74 – 81.