

УДК 546.924:547.442

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЛЕТУЧИХ ИЗОМЕРОВ  
БИС(1,1,1-ТРИФТОР-5,5-ДИМЕТИЛГЕКСАН-2,4-ДИОНАТА) ПЛАТИНЫ(II)****И.А. Байдина, Г.И. Жаркова, Д.А. Пирязев**

Институт неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: zharkova@niic.nsc.ru

Статья поступила 7 декабря 2015 г.

С доработки — 17 марта 2016 г.

В работе исследованы изомерные комплексы платины(II) с пивалоилтрифторацетонат-ионом  $(\text{ptac})^{1-}$  —  $\text{Pt}((\text{CH}_3)_3\text{—CO—CH—CO—CF}_3)_2$ . Описан синтез и разделение изомеров  $\text{Pt}(\text{ptac})_2$  методом хроматографии, приведены данные ТГА для разделенных изомеров, исследованы кристаллические структуры твердых фаз. Комплекс *цис*- $\text{Pt}(\text{ptac})_2$  кристаллизуется в пространственной группе  $P-1$ ,  $a = 10,7091(4)$ ,  $b = 12,7787(6)$ ,  $c = 16,0154(8)$  Å,  $\alpha = 92,389(2)^\circ$ ,  $\beta = 90,868(2)^\circ$ ,  $\gamma = 112,1260(10)^\circ$ ,  $V = 2027,39(16)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{выч}} = 1,918$  г/см<sup>3</sup>. Комплекс *транс*- $\text{Pt}(\text{ptac})_2$  кристаллизуется в пр. гр.  $C2/m$ ,  $a = 13,3235(5)$ ,  $b = 8,5515(3)$ ,  $c = 9,6694(3)$  Å,  $\beta = 118,5880(10)^\circ$ ,  $V = 967,38(6)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $d_{\text{выч}} = 2,010$  г/см<sup>3</sup>. Структуры комплексов молекулярные, атом Pt имеет квадратную координацию из четырех атомов кислорода двух лигандов, для *цис*- $\text{Pt}(\text{ptac})_2$  расстояние Pt—O<sub>ср</sub> равно 1,968 Å, для *транс*- $\text{Pt}(\text{ptac})_2$  1,980 Å.

DOI: 10.15372/JSC20160619

**Ключевые слова:** β-дикетонаты платины(II), изомеры, структура, летучесть.

Современные тенденции развития высоких технологий неразрывно связаны с постоянным повышением требований к составу и структуре новых функциональных материалов. Наноструктуры и нанослои на основе платиновых металлов являются перспективными материалами для изготовления электродов для медицины и микроэлектроники, интегральных микросхем, микронагревателей, датчиков температуры, катализаторов и т.д. [1—5]. Одним из наиболее широко используемых методов получения пленок платины является метод химического осаждения из газовой фазы (MOCVD) с использованием летучих β-дикетонатов платины [6—8]. Формирование функциональных слоев осуществляется путем разложения паров исходного соединения (прекурсора) на поверхности подложки. Тип прекурсора оказывает влияние на характеристики формируемой пленки и на температурные режимы ее осаждения. Такие важные характеристики этих соединений как летучесть и термическая стабильность зависят от состава и строения исходного β-дикетона. В связи с этим исследование строения и структурных особенностей летучих β-дикетонатов платины на основе несимметричных β-дикетонов не перестают быть актуальными. Проведенный нами ранее эксперимент по прямому измерению давления насыщенного пара для *цис*- и *транс*-изомеров комплекса платины(II) с трифторацетил-ацетонат-ионом  $\text{Pt}(\text{tfac})_2$  выявил значительное различие в летучести *цис*- и *транс*-изомеров [9], что связано, по-видимому, с разной упаковкой молекул изомеров в кристаллической решетке. Естественно было предположить, что симметричный *транс*-изомер имеет более плотную упаковку молекул по сравнению с *цис*-формой, что приводит к увеличению энергии решетки и, как

следствие, к меньшей летучести, что было затем подтверждено нами результатами рентгеноструктурного исследования *цис*- и *транс*-изомеров Pt(tfac)<sub>2</sub> [ 10 ].

Продолжением наших исследований по изучению летучих β-дикетонатов платины(II) на основе несимметричных фторированных β-дикетонатов является исследование строения комплекса платины с пивалоилтрифторацетонат-ионом — Pt[C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>—CO—CH—CO—CF<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, далее в тексте Pt(ptac)<sub>2</sub>. Получение этого комплекса, его физико-химические и термические характеристики были описаны нами в [ 11 ]. В настоящей работе описан синтез Pt(ptac)<sub>2</sub>, методом колоночной хроматографии разделены *цис*- и *транс*-комплексы, приведены данные ТГА разделенных изомерных фаз и впервые проведено их кристаллохимическое исследование.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез комплекса Pt(ptac)<sub>2</sub>.** В качестве исходного соединения использовали соль K<sub>2</sub>PtF<sub>6</sub>. На первой стадии происходит восстановление Pt(IV) до Pt(II) в растворе хлорной кислоты этиловым спиртом с образованием аква-иона Pt(II) [ 11 ]. Добавление к полученному раствору пивалоилтрифторацетона (Hptac) в небольшом избытке с последующим повышением pH до 5 раствором KOH при перемешивании приводит к выделению из раствора желтого осадка Pt(ptac)<sub>2</sub>. Отфильтрованный осадок высушивали и очищали сублимацией в вакууме ( $P = 10^{-2}$  Торр,  $T = 200$  °C), выход сублимированного продукта 85 %. Кристаллы желтого цвета,  $T_{пл} = 164$  °C. Найдено, % : C 33,9, H 3,5, F 19,6. Для C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>F<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Pt вычислено, %: C 33,7, H 3,4, F 19,5.

**ИК исследование** сублимированного продукта (проведено на спектрометре Scimitar FTS-2000 в области 400—4000 см<sup>-1</sup>, таблетка с KBr): ν(C—H) 2979, 2939, 2878; ν(C=O+C=C) 1580, 1536, 1512, 1435; ν(H—C—H) 1396, 1369; 1312; ν(C—F) 1256, 1196, 1160; ν(Pt—O) 861, 806, 730, 623, 500, 398. Усложнение структуры комплекса из-за несимметричности используемого лиганда приводит к появлению дополнительных полос в области колебания связей Pt—O [ 12 ], так как в данном случае спектр является суммарным для смеси *цис*- и *транс*-изомеров.

**Рентгенографическое исследование** проведено на дифрактометре ДРОН-3М ( $R = 192$  мм, CuK<sub>α</sub>-излучение, Ni-фильтр, детектор сцинтилляционный с амплитудной дискриминацией в области углов 2θ от 5 до 50° при комнатной температуре). Полученная экспериментальная дифрактограмма сублимированного продукта Pt(ptac)<sub>2</sub>, приведенная на рис. 1, свидетельствует о его неоднородности.

**Разделение изомерных фаз** сублимированного комплекса Pt(ptac)<sub>2</sub> проведено на хроматографической колонке, носитель SiO<sub>2</sub>, в качестве элюента использовали смесь растворителей гексан/бензол в соотношении 3:1. Первым из колонки вымывается *цис*, а затем *транс*-Pt(ptac)<sub>2</sub>. Выделенные изомерные формы комплекса хорошо растворимы в хлороформе, бензоле, гексане, хуже растворимы в спирте.

Монокристаллы *цис*- и *транс*-изомеров для РСА были выращены медленной кристаллизацией из спиртового раствора при комнатной температуре, они кристаллизуются в виде желтых прозрачных призм, кристаллы *цис*-изомера более изометричны. Из гептанового раствора получены кристаллы новой фазы — *mix*-Pt(ptac)<sub>2</sub>, которая представляет собой твердый раствор изомеров в соотношении *цис*—*транс* 2:1. Монокристаллы всех фаз плавятся без разложения: *цис*-Pt(ptac)<sub>2</sub> —  $T_{пл} = 163$  °C, *транс*-Pt(ptac)<sub>2</sub> —  $T_{пл} = 182$  °C, *mix*-Pt(ptac)<sub>2</sub> —  $T_{пл} = 168$  °C.

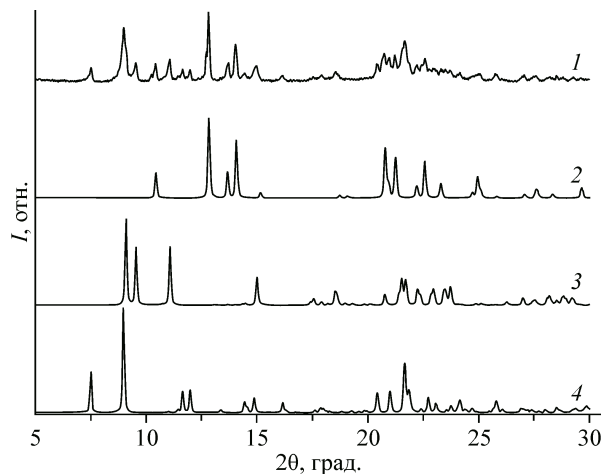


Рис. 1. Дифрактограмма сублимированного продукта Pt(ptac)<sub>2</sub> (1) в сравнении с расчетными дифрактограммами трех фаз: *цис* (2), *транс* (3), *mix* (4)

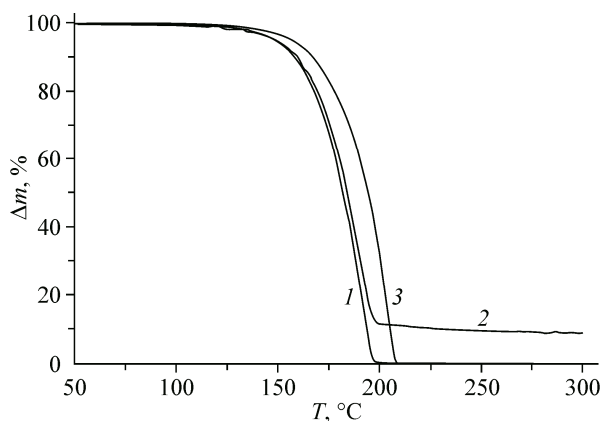


Рис. 2. Термогравиметрические кривые соединений: *mix*-Pt(ptac)<sub>2</sub> (1), *cis*-Pt(ptac)<sub>2</sub> (2), *trans*-Pt(ptac)<sub>2</sub> (3)

**Термическое исследование** изомерных фаз Pt(ptac)<sub>2</sub> проводили на приборе NETZSCH TG 209 F1: интервал температур 20—350 °С, атмосфера гелия, скорость потока газа 30 мл/мин, скорость нагрева 10 град./мин, навеска 5—6 мг, тигель стандартный открытый. Близкая к количественной потеря массы всех соединений в условиях съемки происходит в интервале 150—210 °С (рис. 2). В условиях термогравиметрического эксперимента ком-

плекс *cis*-Pt(ptac)<sub>2</sub> переходит в газовую фазу с частичным разложением: убыль его массы составляет ~90 %. Переход в газовую фазу *cis*-Pt(ptac)<sub>2</sub> и *mix*-Pt(ptac)<sub>2</sub> происходит практически в одном интервале температур и их летучесть несколько выше летучести *trans*-Pt(ptac)<sub>2</sub>.

**Рентгеноструктурное исследование.** Параметры элементарных ячеек и экспериментальные интенсивности для расшифровки кристаллических структур измерены при комнатной температуре на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенном двухкоординатным детектором (MoK<sub>α</sub>-излучение, графитовый монохроматор). Структуры решены стандартным методом тяжелого атома и уточнены в анизотропно-изотропном (для H) приближении, позиции атомов водорода CH<sub>3</sub>-групп рассчитаны геометрически. Кристаллографические характеристики исследованных соединений, параметры эксперимента и уточнения структуры приведены в табл. 1, межатомные расстояния и валентные углы — в табл. 2. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELX-97 [13]. Координаты базисных атомов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC): № 1424 107 для фазы *cis*-Pt(ptac)<sub>2</sub>, № 1424 105 для фазы *trans*-Pt(ptac)<sub>2</sub>, № 1424 106 для фазы *mix*-Pt(ptac)<sub>2</sub>; см.: deposit@ccdc.cam.ac.uk.

#### ОПИСАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР И ВЫВОДЫ

**Структура *cis*-Pt(ptac)<sub>2</sub>** молекулярная, построена из изолированных комплексов, строение которых с нумерацией атомов показано на рис. 3. Кристаллы триклинные, в структуре два кристаллографически независимых комплекса, имеющих разную ориентацию в элементарной ячейке. Атом Pt имеет квадратную координацию из четырех атомов кислорода двух лигандов, расстояния Pt—O и хелатные валентные углы O—Pt—O лежат в интервалах 1,940—1,985 Å и 94,8—95,6°, их средние значения равны 1,968 Å и 95,0° соответственно. Максимальное различие в связях O—C составляет только 0,03 Å, средние значения длин связей C—C<sub>γ</sub> со стороны разных заместителей 1,42 (CH<sub>3</sub>) и 1,36 Å (CF<sub>3</sub>). В CF<sub>3</sub>-группах средняя длина связей C—F равна 1,30 Å. Молекулы комплексов (за исключением концевых заместителей) практически плоские, углы перегиба металлоциклов по линии O...O не превышает 2,4°, внутримолекулярные контакты F...Nu имеют оценки 2,32 Å. Угол между нормальными к плоскостям координационных квадратов разных комплексов равен 68,5°. Упаковка молекул вдоль оси X показана на рис. 4, а. Комплексы Pt(1) и Pt(2) упакованы в бесконечные стопки с расстоянием Pt...Pt в них 5,018—5,534 Å (см. рис. 4, б), остальные расстояния Pt...Pt в структуре >9,890 Å. Углы наклона координационных квадратов к осям стопок ~42°. В стопке координация платины дополняется до пирамидальной контактами с CF<sub>3</sub>-группой соседнего комплекса на расстоянии Pt...F 3,58 Å. Межмолекулярные взаимодействия F...F и F...H в кристалле имеют кратчайшие оценки 3,05 и 2,48 Å.

**Структура *trans*-Pt(ptac)<sub>2</sub>** построена из centrosymmetrically изолированных комплексов, лежащих на зеркальной плоскости *m*, строение молекулы комплекса с нумерацией атомов

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные и условия дифракционного эксперимента для кристаллических фаз *цис*-Pt(pta)<sub>2</sub>, *транс*-Pt(pta)<sub>2</sub> и *mix*-Pt(pta)<sub>2</sub>

Параметр	<i>цис</i> -Pt(pta) <sub>2</sub>	<i>транс</i> -Pt(pta) <sub>2</sub>	<i>mix</i> -Pt(pta) <sub>2</sub>
Брутто-формула	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> F <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Pt	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> F <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Pt	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> F <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Pt
Формульный вес	585,41	585,41	585,41
Температура, К	296(2)	296(2)	296(2)
Сингония	Триклинная	Моноклинная	Триклинная
Пр. группа	<i>P</i> -1	<i>C</i> 2/ <i>m</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> , Å	10,7091(4)	13,3235(5)	9,9249(8)
<i>b</i> , Å	12,7787(6)	8,5515(3)	12,2193(9)
<i>c</i> , Å	16,0154(8)	9,6694(3)	12,8075(9)
α, град.	92,389(2)		74,966(3)
β, град.	90,868(2)	118,5880(10)	84,223(3)
γ, град.	112,1260(10)		85,916(3)
Объем, Å <sup>3</sup>	2027,39(16)	967,38(6)	1490,81(19)
<i>Z</i>	4	2	3
<i>d</i> <sub>выч</sub> , г/см <sup>3</sup>	1,918	2,010	1,956
Коэффициент поглощения, мм <sup>-1</sup>	6,991	7,326	7,131
<i>F</i> (000)	1120	560	840
Размер кристалла, мм	0,05×0,03×0,01	0,10×0,08×0,05	0,20×0,15×0,15
Область съемки θ, град.	1,27—31,71	4,30—33,89	3,46—34,63
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19, -9 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -12 ≤ <i>l</i> ≤ 14	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 12
<i>I</i> <sub><i>hkl</i></sub> измер. / <i>I</i> <sub><i>hkl</i></sub> независ.	24384 / 11130	6458 / 1830	22229 / 8700
	[ <i>R</i> (int) = 0,0360]	[ <i>R</i> (int) = 0,0232]	[ <i>R</i> (int) = 0,0362]
GOOF для <i>F</i> <sub><i>hkl</i></sub> <sup>2</sup>	1,274	1,082	1,130
<i>R</i> ( <i>I</i> > 2σ <sub><i>I</i></sub> )	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0573, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1380	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0173, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0430	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0529, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1384
<i>R</i> ( <i>I</i> <sub>изм</sub> )	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0803, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1433	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0173, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0430	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0675, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1441
Остаточная электронная плотность (max / min), е/Å <sup>3</sup>	2,767 / -1,539	0,993 / -0,637	6,158 / -1,461

Т а б л и ц а 2

Основные межатомные расстояния *d* (Å) и валентные углы ω (град.) для исследованных комплексов Pt(pta)<sub>2</sub>

Комплекс	<i>цис</i> -Pt(pta) <sub>2</sub>	<i>транс</i> -Pt(pta) <sub>2</sub>	<i>mix</i> -Pt(pta) <sub>2</sub>	
			<i>цис</i> -Pt(pta) <sub>2</sub>	<i>транс</i> -Pt(pta) <sub>2</sub>
Pt—O(CF <sub>3</sub> )	1,940—1,985 <1,972>	1,979	<1,988>	1,972
Pt—O(Bu <sup>l</sup> )	1,952—1,974 <1,965>	1,981	<1,981>	1,980
O—C(CF <sub>3</sub> )	1,272—1,292 <1,281>	1,274	<1,274>	1,266
O—C(Bu <sup>l</sup> )	1,273—1,301 <1,287>	1,269	<1,248>	1,265
C—Cγ(CF <sub>3</sub> )	1,328—1,376 <1,356>	1,369	<1,368>	1,375
C—Cγ(Bu <sup>l</sup> )	1,396—1,435 <1,419>	1,415	<1,425>	1,407
C—F	<1,29>	<1,282>	<1,29>	<1,28>
O—Pt—O	94,8—95,6 <95,1>	95,0	<95,2>	94,6

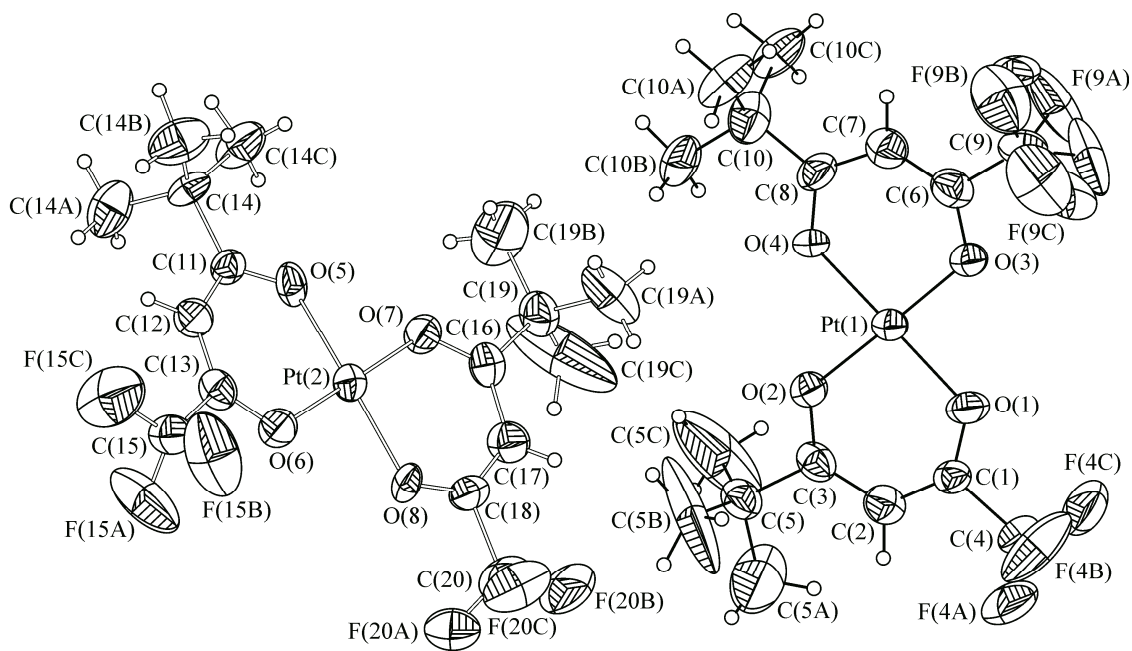


Рис. 3. Строение молекулы в фазе *cis*-Pt(ptac)<sub>2</sub> с нумерацией атомов

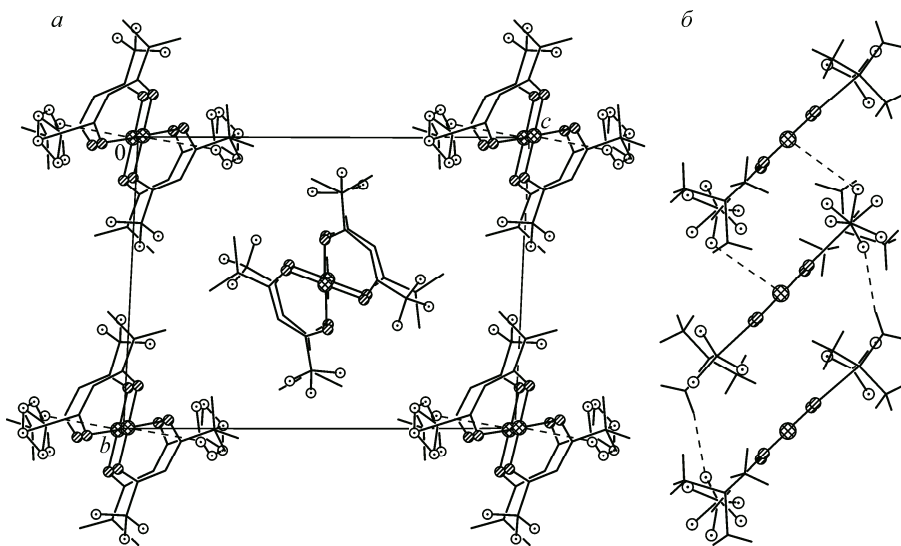


Рис. 4. Упаковка комплексов в фазе *cis*-Pt(ptac)<sub>2</sub> вдоль оси *X* (а) и стопка из комплексов Pt(1) (б)

показано на рис. 5, а. Координационный квадрат — [PtO<sub>4</sub>], длины связей Pt—O со стороны разных заместителей практически равны и составляют 1,980 Å, хелатный угол O—Pt—O равен 95,0°. Максимальное различие в 0,05 Å наблюдается в связях O—C, средние значения связей C—F и C—C в заместителях лиганда составляют 1,282 и 1,526 Å. Упаковка молекул в кристалле вдоль оси *Y* показана на рис. 5, б. В структуре комплексы имеют одинаковую ориентацию, каждая молекула окружена шестью соседними на расстояниях Pt...Pt 7,916—8,552 Å. Кратчайшие межмолекулярные контакты F...F, F...H имеют нижние оценки 2,86 и 2,50 Å. Характер построения кристаллов *cis*- и *транс*-изомеров различается: расчетная плотность *транс*-изомера на 0,09 г/см<sup>3</sup> больше, чем *cis*-изомера.

**Структура mix-Pt(ptac)<sub>2</sub>** представляет собой смесь *cis*—*транс*-изомеров в соотношении 2:1. Соединение кристаллизуется в триклинной сингонии, структура молекулярная, построена из мономерных комплексов, строение которых показано на рис. 6, а, *транс*-комплекс — центро-

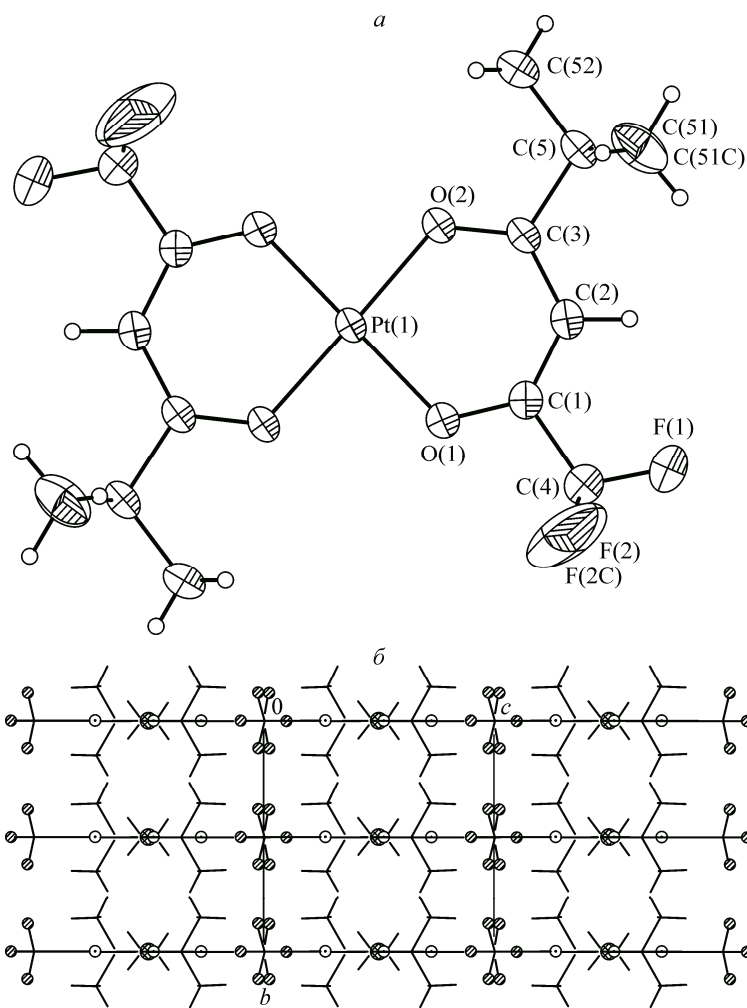


Рис. 5. Строение комплексов в фазе *транс*-Pt(ptac)<sub>2</sub> (а) и упаковка молекул в кристалле вдоль оси Y (б)

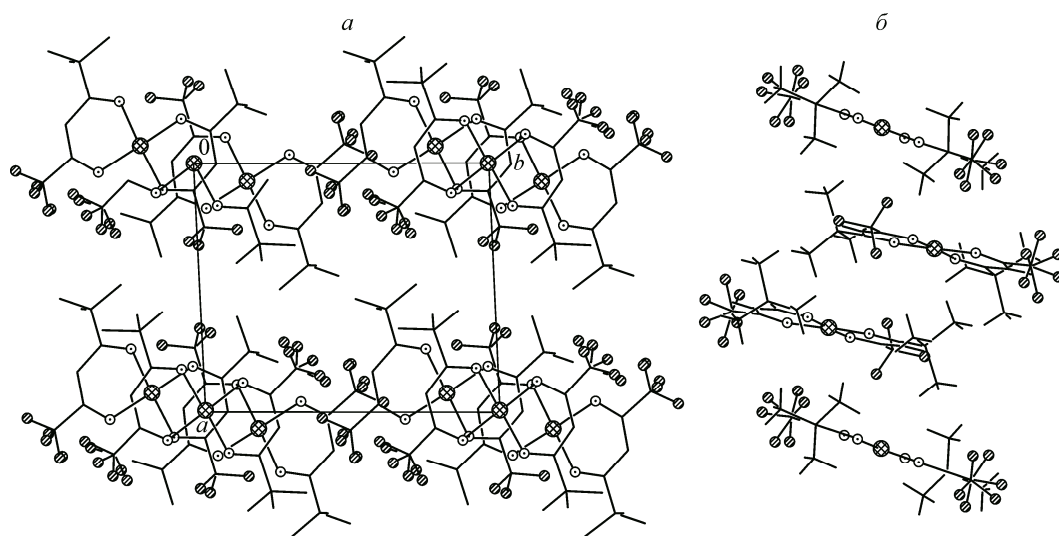


Рис. 6. Упаковка молекул *цис*- и *транс*-изомеров в фазе *микс*-Pt(ptac)<sub>2</sub> вдоль оси Z (а); взаимная ориентация комплексов Pt(1) и Pt(2) в структуре (б)

симметричен. Длины ковалентных Pt—O связей колеблются в пределах 1,972—1,991 Å, при этом их средние значения равны 1,984 для *цис* и 1,976 Å для *транс*-изомеров. Хелатные углы O—Pt—O составляют 95,2 и 94,6° соответственно. Упаковка комплексов вдоль оси Z приведена на рис. 6, б. Изомеры упакованы в бесконечные зигзагообразные стопки с расстояниями Pt...Pt в них 5,32 и 5,50 Å.

По монокристалльным данным были рассчитаны теоретические дифрактограммы для всех кристаллических фаз Pt(ptac)<sub>2</sub> и проведено их сравнение с экспериментальной дифрактограммой сублимированного продукта, в которой присутствуют все выделенные фазы изомеров Pt(ptac)<sub>2</sub> (см. рис. 1).

Таким образом, в настоящей работе впервые проведено рентгеноструктурное исследование твердых фаз изомерных комплексов Pt(ptac)<sub>2</sub>. Определены кристаллические структуры *цис*- и *транс*-изомеров и их смешанной фазы. Из данных ТГ-исследований следует, что термические характеристики изомерных комплексов очень близки. Наблюдаемое небольшое различие в летучести комплексов связано, по-видимому, с различной упаковкой молекул изомеров в кристаллической решетке. Можно предположить, что менее летучий *транс*-изомер Pt(ptac)<sub>2</sub>, имеющий большую рентгеновскую плотность и равномерное межмолекулярное окружение, характеризуется большей величиной энергии кристаллической решетки.

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Comstock D.J., Christensen S.T., Elam J.W., Pellin M.J., Hersam M.C. // Adv. Funct. Mater. – 2010. – **20**. – P. 3099 – 3126.
2. Cowley A. // Platinum Metals Rev. – 2011. – **55**, N 2. – P. 98 – 120.
3. Schoßler C., Kaya A., Kretz J., Weber M. // H.W.P. Koops, Microelectron Eng. – 1996. – **30**. – P. 471 – 494.
4. Kuchumov B.M., Koretskaya T.P., Shevtsov Y.V. et al. // ESC Transactions. – 2009. – **25**, N 8. – P. 909 – 916.
5. Igumenov I.K., Zharkova G.I., Baidina I.A., Stabnikov P.A. et al. // Electrochem. Soc. Proc. – 2005. – **2005-09**. – P. 675 – 682.
6. Gelfond N.V., Galkin P.S., Igumenov I.K. et al. // J. Physique. IV France. – 2001. – **11**. – P. 593 – 599.
7. Garcia R.V., Goto T. // Materials Transactions. – 2003. – **44**, N 9. – P. 1717 – 1728.
8. Thurier C., Doppelt P. // Coord. Chem. Rev. – 2008. – **252**. – P. 155 – 169.
9. Жаркова Г.И., Игуменов И.К., Земсков С.В. // Координац. химия. – 1983. – **9**, № 6. – С. 845 – 850.
10. Жаркова Г.И., Байдина И.А., Стабников Р.А., Игуменов И.К. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 4. – С. 731 – 740.
11. Жаркова Г.И., Игуменов И.К., Ткачев С.В., Земсков С.В. // Координац. химия. – 1982. – **8**, № 1. – С. 74 – 81.
12. Behnke G.T., Nakamoto K. // Inorg. Chem. – 1967. – **7**, N 3. – P. 433 – 440.
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.