

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.924:547.442:548.738:543.57

СТРОЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ТРИМЕТИЛПИВАЛОИЛТРИФТОРАЦЕТОНАТ ПИРИДИНПЛАТИНЫ(IV)С.И. Доровских^{1,2}, Д.А. Пирызов^{1,2}, И.А. Байдина¹,
Г.И. Жаркова¹, Н.Б. Морозова¹¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: reter16@yandex.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 19 января 2015 г.

С доработки — 3 марта 2016 г.

Методом РСА определена структура $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{ptac})\text{Py}$ ($\text{ptac} = (\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CF}_3$) при температуре 150 К. Кристаллографические данные: пр. гр. $P2_1/c$, $a = 8,5513(2)$, $b = 16,1089(3)$, $c = 14,0877(3)$ Å, $\beta = 107,4060(10)^\circ$, $V = 1851,75(7)$ Å³, $Z = 4$, $R = 0,0365$. Структура молекулярного типа, координационное окружение платины в молекуле искаженно-октаэдрическое. Средние расстояния Pt—O и Pt—CMe составляют 2,149(1) и 2,029(5) Å соответственно, Pt—N 2,179(2) Å, хелатный угол O—Pt—O = 89,77(8)°. Методом термогравиметрии исследованы термические свойства $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{ptac})\text{Py}$ в конденсированной фазе.

DOI: 10.15372/JSC20160530

Ключевые слова: платина(IV), β-дикетон, рентгеноструктурный анализ, термогравиметрия.

Платина является одним из востребованных электродных материалов и находит широкое применение в различных областях [1—3]. В частности, платиновые покрытия наносят на электроды элетрокардиостимуляторов (ЭКС), что повышает сопротивление электродов к коррозии и обеспечивает их высокую электрическую проводимость [4]. Эффективным методом нанесения функциональных покрытий является метод химического осаждения из газовой фазы (MOCVD) [5]. В рамках MOCVD особое внимание уделяется выбору исходного летучего соединения (предшественника), которое должно удовлетворять ряду требований: летучестью, термостабильностью в конденсированном состоянии, устойчивостью при хранении, нетоксичностью и т.д. [6]. В качестве перспективных предшественников рассматриваются β-дикетонатные производные триметилплатины(IV), обладающие высокой летучестью по сравнению с их аналогами — β-дикетонатами платины(II) [7]. Целью работы является изучение строения и термических свойств представителя класса β-дикетонатных производных триметилплатины(IV) — $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{ptac})\text{Py}$.

Экспериментальная часть. Синтез $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{ptac})\text{Py}$ проводили согласно методике [8] путем взаимодействия бензольного раствора $(\text{CH}_3)_3\text{PtI}$ со спиртовым раствором $\text{K}(\text{ptac})$ в присутствии AgF с последующим добавлением пиридина. Целевой продукт очищали зонной сублимацией (50—70 °С, 10⁻² Торр). Выход 80 %, $T_{\text{пл}} = 95—97$ °С. Комплекс представляет собой кристаллическое вещество белого цвета. Монокристаллы $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{ptac})\text{Py}$ выращены при охлаждении насыщенного раствора в гексане.

Методы исследования. Элементный CHNF анализ образцов выполнен в Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова согласно методикам [9], для $C_{16}H_{24}NO_2F_3Pt$ (масс.%) вычислено: С 37,35, Н 4,67, N 2,66, F 10,82; найдено: С 37,18, Н 4,89, N 2,72, F 11,08. ИК спектр поглощения (записан на спектрометре Scimitar FTS 2000 в области $375\text{--}4000\text{ см}^{-1}$): $\nu(C\text{--}H)$ 3105, 3091, 2967, 2895, $\nu(C=O+C=C)$ 1617, 1591, 1540, 1512, $\delta(H\text{--}C\text{--}H)$ 1450, 1365, $\nu(C\text{--}F)$ 1255, 1184, 1138, $\nu(Pt\text{--}C, Pt\text{--}N, Pt\text{--}O)$ 635—423. Термический анализ проводили на термоанализаторе Netzsch TG 209 F1 Iris. Масса навески составляла 10 мг. Эксперименты проводили в атмосфере гелия (30,0 мл/мин, открытый тигель Al_2O_3 , 10 град./мин).

Рентгеноструктурный анализ (РСА) комплекса проведен по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker X8 Apex, оснащенном двухкоординатным CCD-детектором, при температуре 150 К с использованием молибденового излучения ($\lambda = 0,71073\text{ \AA}$) и графитового монохроматора. Интенсивности отражений измерены методом ϕ -сканирования узких ($0,5^\circ$) фреймов. Поглощение учтено полуэмпирически по программе SADABS [10]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном для неводородных упорядоченных атомов приближении по комплексу программ SHELXTL [11]. Детали РСА и основные кристаллоструктурные данные: $C_{16}H_{24}NO_2F_3Pt$, M 514,45, сингония моноклинная, пр. гр. $P2_1/c$, $a = 8,5513(2)$, $b = 16,1089(3)$, $c = 14,0877(3)\text{ \AA}$, $\beta = 107,4060(10)^\circ$, $V = 1851,75(7)\text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{выч}} = 1,845\text{ г/см}^3$, $\mu = 7,612\text{ мм}^{-1}$, 11081 число измеренных отражений ($\theta_{\text{max}} = 30,86^\circ$), из них 4982 независимых, для $I > 2\sigma(I)$ $R_1 = 0,0247$, $wR_2 = 0,0457$, $S = 0,979$, $\Delta\rho(\text{max / min}) = 1,350 / -1,123\text{ е/}\text{\AA}^3$. Атомы водорода уточнены в приближении жесткого тела. CIF-файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, депонирован в CCDC под номером (882751) https://www.ccdc.cam.ac.uk/services/structure_deposit/.

Результаты и их обсуждение. Комплекс $(CH_3)_3Pt(ptac)Ru$ имеет молекулярную структуру (рис. 1, а). Атом платины координирует три атома углерода от метильных групп, два атома кислорода от ptac и атом азота от Ru, координационный узел (PtC_3O_2N) имеет форму слабо искаженного октаэдра. Отклонения валентных углов от идеальных 90° не превышают $3,6^\circ$ (табл. 1). Среднее значение длины связей $Pt\text{--}CH_3$ равно $2,029(5)\text{ \AA}$. Расстояние $Pt\text{--}O_{\text{ср}}$ ($2,149(1)\text{ \AA}$) на $0,03\text{ \AA}$ меньше расстояния $Pt\text{--}N$ ($2,179\text{ \AA}$), хелатный валентный угол $O\text{--}Pt\text{--}O$ составляет $89,77(5)^\circ$. В β -дикетонатном лиганде наибольшая разница ($0,049\text{ \AA}$) наблюдается в связях $C\text{--}C\gamma$, угол перегиба хелатного кольца по линии $O\dots O$ достигает $6,7^\circ$. Плоскости двух треугольных граней Pt-октаэдра C_3 и O_2N практически параллельны, угол между этими плоскостями составляет $2,7^\circ$. Упаковка структурных единиц вдоль оси c показана на рис. 1, б. В кристалле

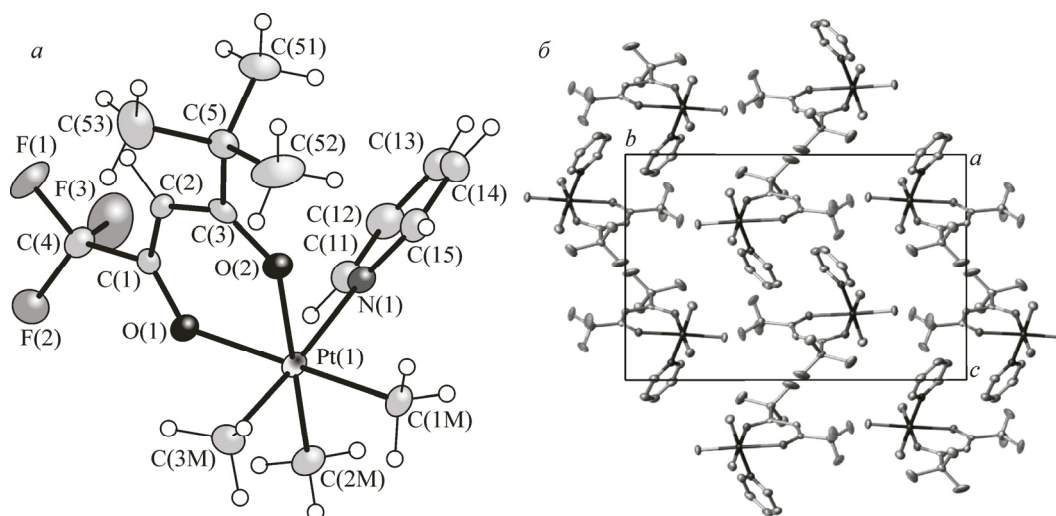


Рис. 1. Строение молекулы (а) и упаковка молекул в кристалле (б) для $(CH_3)_3Pt(ptac)Ru$

Основные межзатомные расстояния (Å) и углы (град.) для комплекса (CH₃)₃Pt(ptac)Py

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω, град.	Угол	ω, град.
Pt(1)—C(1M)	2,024(3)	C(1M)—Pt(1)—C(2M)	89,17(14)	O(1)—C(1)—C(2)	131,4(3)
Pt(1)—C(2M)	2,027(3)	C(1M)—Pt(1)—C(3M)	89,16(13)	O(1)—C(1)—C(4)	111,3(3)
Pt(1)—C(3M)	2,037(3)	C(2M)—Pt(1)—C(3M)	90,18(15)	C(2)—C(1)—C(4)	117,4(3)
Pt(1)—O(2)	2,148(2)	C(1M)—Pt(1)—O(2)	91,16(11)	C(1)—C(2)—C(3)	127,4(3)
Pt(1)—O(1)	2,150(2)	C(2M)—Pt(1)—O(2)	179,13(11)	O(2)—C(3)—C(2)	124,9(3)
Pt(1)—N(1)	2,179(2)	C(3M)—Pt(1)—O(2)	89,02(12)	O(2)—C(3)—C(5)	116,7(3)
O(1)—C(1)	1,265(3)	C(1M)—Pt(1)—O(1)	178,31(11)	C(2)—C(3)—C(5)	118,4(3)
O(2)—C(3)	1,252(3)	C(2M)—Pt(1)—O(1)	89,92(11)	F(2)—C(4)—F(3)	106,3(3)
C(1)—C(2)	1,378(4)	C(3M)—Pt(1)—O(1)	92,28(11)	F(2)—C(4)—F(1)	106,3(3)
C(1)—C(4)	1,526(4)	O(2)—Pt(1)—O(1)	89,77(8)	F(3)—C(4)—F(1)	106,6(3)
C(2)—C(3)	1,427(4)	C(1M)—Pt(1)—N(1)	92,18(12)	F(2)—C(4)—C(1)	111,3(3)
C(3)—C(5)	1,532(4)	C(2M)—Pt(1)—N(1)	93,59(12)	F(3)—C(4)—C(1)	110,6(3)
C(4)—F(2)	1,332(4)	C(3M)—Pt(1)—N(1)	176,01(12)	F(1)—C(4)—C(1)	115,2(3)
C(4)—F(3)	1,333(4)	O(2)—Pt(1)—N(1)	87,20(9)	C(52)—C(5)—C(51)	109,2(3)
C(4)—F(1)	1,333(4)	O(1)—Pt(1)—N(1)	86,45(9)	C(52)—C(5)—C(3)	110,3(3)
C(5)—C(52)	1,517(4)	C(1)—O(1)—Pt(1)	120,42(19)	C(51)—C(5)—C(3)	107,0(2)
C(5)—C(51)	1,530(4)	C(3)—O(2)—Pt(1)	125,63(19)	C(52)—C(5)—C(53)	110,3(3)
C(5)—C(53)	1,535(4)	C(15)—N(1)—Pt(1)	120,8(2)	C(51)—C(5)—C(53)	108,8(3)
N(1)—C(15)	1,341(4)	C(11)—N(1)—Pt(1)	121,0(2)	C(3)—C(5)—C(53)	111,2(3)
N(1)—C(11)	1,343(4)	C(15)—N(1)—C(11)	118,2(3)	C(13)—C(12)—C(11)	118,9(3)
C(11)—C(12)	1,382(5)	N(1)—C(11)—C(12)	122,3(3)	C(12)—C(13)—C(14)	119,3(3)
C(12)—C(13)	1,375(5)	N(1)—C(15)—C(14)	122,8(3)	C(15)—C(14)—C(13)	118,5(3)
C(13)—C(14)	1,385(5)				
C(14)—C(15)	1,377(4)				

молекулы упакованы с минимальным расстоянием Pt...Pt 7,531 Å. Пиридиновые кольца молекул в структуре параллельны. Минимальные оценки межмолекулярных контактов Н...Н и Н...F составляют 2,40 и 2,63 Å.

Значения длин связей Pt—C и Pt—O различаются не более чем на 0,03 Å (табл. 2) в ряду β-дикетонатных производных триметилплатины(IV): (CH₃)₃Pt(ptac)H₂O [12] и (CH₃)₃Pt(L)Py для (L = acac (CH₃C(O)CHC(O)CH₃), thd (C(CH₃)₃C(O)CHC(O)C(CH₃)₃) [13], hfac (CF₃C(O)CHC(O)CF₃), tfac (CH₃C(O)CHC(O)CF₃) [8]). Для (CH₃)₃Pt(L)Py расстояния Pt—N удлинены на 0,03—0,05 Å по сравнению с Pt—O. Наблюдается увеличение расстояний Pt—O на ~0,02—0,03 Å при переходе к лигандам: hfac, tfac, ptac, что может быть обусловлено электроно-

Т а б л и ц а 2

Кристаллохимические характеристики комплексов (CH₃)₃Pt(ptac)H₂O и (CH₃)₃Pt(L)Py

Комплекс	Pt—C, Å	Pt—O, Å	Pt—N, Å	Pt...Pt, Å
(CH ₃) ₃ Pt(hfac)Py	2,030(8)	2,160(8)	2,181(1)	6,25
(CH ₃) ₃ Pt(tfac)Py	2,030(7)	2,155(2)	2,184(1)	6,64
(CH ₃) ₃ Pt(thd)Py	2,031(9)	2,134(12)	2,131(8)—2,186(9)	7,54
(CH ₃) ₃ Pt(acac)Py	2,036(5)	2,136(9)	2,172(1)	6,14
(CH ₃) ₃ Pt(ptac)H ₂ O	2,013(4)	2,165(8)	—	6,01

Рис. 2. ТГ-ДТА кривые для $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{ptac})\text{Py}$

акцепторным эффектом CF_3 -групп. Присутствие в лигандах (thd, ptac) объемных $(\text{CH}_3)_3$ -заместителей приводит к увеличению межмолекулярных расстояний Pt...Pt (см. табл. 2) и способствует изменению типа упаковки молекул $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{L})\text{Py}$ в кристалле со слоистого ($\text{L} = \text{hfac}$) или димерного ($\text{L} = \text{tfac}$, asac) на изолированно-островной ($\text{L} = \text{thd}$, ptac). Замена пиридинового лиганда на воду приводит к увеличению расстояний Pt...Pt на $\sim 1 \text{ \AA}$ (см. табл. 2), а тип упаковки при этом изменяется на слоистый.

В условиях термогравиметрического эксперимента $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{ptac})\text{Py}$ переходит в газовую фазу с частичным разложением: убыль массы составляет 91 % (рис. 2). Эндоеффект на кривой ДТА при 97°C соответствует плавлению образца и хорошо соотносится с данными, полученными на столике Кофлера ($95\text{—}97^\circ\text{C}$). Таким образом, полученный комплекс является летучим и термически стабильным в конденсированной фазе и может быть использован МOCVD.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 14.604.21.0080 от 30 июня 2014 г., универсальный идентификатор ПНИ RFMEFI60414X0080).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Igumenov I.K., Gelfond N.V., Galkin P.S., Morozova N.B., Fedotova N.E., Zharkova G.I., Shipaev V.I., Reznikova E.F., Ryabtsev A.D., Kotsupalo N.P., Titarenko V.I., Dikov Yu.P., Distler V.V., Buleev M.I. // *Desalination*. – 2001. – **136**. – P. 273 – 280.
2. Cowley A. // *Platinum Metals Rev.* – 2011. – **55**, N 2. – P. 98 – 103.
3. Green R.A., Toor H., Doods C., Lovell N.H. // *Sensors and Mater.* – 2012. – **24**. – P. 165 – 180.
4. Bolz A., Frohlich R., Schmidt K., Schaldach M. // *J. Mater. Sci.: materials in medicine*. – 1995. – **6**. – P. 84 – 93.
5. Thurier C., Doppelt P. // *Coord. Chem. Rev.* – 2008. – **252**. – P. 155 – 169.
6. Hichman L.M. *Vapour Deposition Precursors, Chemical, Process and Applications* / Ed. A.C. Jones. – London: Royal Society of Chemistry, 2009. – Chap. 2. – P. 147.
7. Dorovskikh S.I., Zharkova G.I., Zelenina L.N., Asanov I.P., Kal'nii D.B., Kokovkin V.V., Shubin Yu.V., Basova T.V., Morozova N.B. // *Phys. Status Solidi (C)*. – 2015. – **12**, N 7. – P. 1053 – 1059.
8. Жаркова Г.И., Байдина И.А., Игуменов И.К. // *Журн. координац. химии*. – 2011. – **52**, № 9. – С. 681 – 688.
9. Fadeeva V.P., Tikhova V.D., Nikulicheva O. N. // *J. Anal. Chem.* – 2008. – **63**. – P. 1094 – 1099.
10. Bruker AXS Inc. (2004). APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), and SADABS (Version 2.11). Bruker Advanced X-ray Solutions. – Madison, Wisconsin, USA.
11. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr.* – 2008. – **A64**, N 1. – P. 112 – 122.
12. Zharkova G.I., Baidina I.A., Turgambaeva A.E., Romanenko G.V., Igumenov I.K. // *Polyhedron*. – 2012. – **40**. – P. 40 – 45.
13. Жаркова Г.И., Байдина И.А., Наумов Д.Ю., Игуменов И.К. // *Журн. структур. химии*. – 2011. – **52**, № 3. – С. 566 – 571.

